ORSAY
N° d'Ordre :
1644

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Dora GRAND
née ASSEO

Sujet :

Effet de l'environnement sur le sort des photoélectrons en milieu rigide

SOUTENUE LE 25 MAI 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Mlle Y. CAUCHOIS — PRÉSIDENT

Mme A. BERNAS
MM. J. JOUSSOT-DUBIEN
M. MAGAT
L. SALEM
— EXAMINATEURS

ORSAY
N° d'Ordre :

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Dora GRAND

Sujet :

Effet de l'environnement sur le sort des photoélectrons en milieu rigide

SOUTENUE LE 25 MAI 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Mlle Y. CAUCHOIS	PRÉSIDENT
Mme A. BERNAS MM. J. JOUSSOT-DUBIEN M. MAGAT L. SALEM	EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique à Orsay.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je lui suis redevable des suggestions et critiques qu'elle a bien voulu formuler au cours de la rédaction de cette thèse.

Je tiens également à remercier Messieurs les Professeurs J. JOUSSOT-DUBIEN, M. MAGAT et L. SALEM pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Je dois beaucoup à Madame A. BERNAS, Directeur de Recherches au C.N.R.S, qui m'a si souvent guidée, encouragée et soutenue. Je voudrais l'assurer de toute ma reconnaissance et de mon amitié.

Une partie de ce travail a bénéficié de la collaboration précieuse et festive de Mesdames J. BLAIS et M. GAUTHIER; qu'elles trouvent ici le témoignage de ma sympathie, ainsi que chaque membre de l'équipe de recherches ER 98.

Enfin, que tous ceux qui par leur amical concours et leur gentillesse m'ont aidée à mener à bien ce mémoire, soient également remerciés.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0005

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

CHAPITRE Ier : PHOTOIONISATION EN MILIEU ORGANIQUE RIGIDE ...8

I - MECANISME DE LA PHOTOIONISATION.....9

1° Mécanisme biphotonique.....9

2° Abaissement du potentiel d'ionisation en milieu condensé.....13

3° Réactions de photosensibilisation.....21

II- STABILISATION DES ESPECES CHARGEES.....22

A) Nombre et Nature des pièges.....24

1) Viscosité de la matrice.....26

2) Polarité de la matrice.....27

3) Histoire thermique et cristallinité de l'échantillon.....31

B) Modèle de la cavité. Est-ce que l'électron creuse son puits ?.....32

a) évolution isotherme des spectres d'absorption à 77 K.....33

b) évolution du spectre d'absorption entre 4 et 77 K.....39

C) Propriétés optiques des électrons solvatés.....41

1) effet de la température.....43

2) effet de la polarité.....43

3) effet de la structure moléculaire du solvant.....45

CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 53

I CHOIX ET PURIFICATION DES PRODUITS.....53

A) Les solutés.....53

B) Les matrices.....56

II-PREPARATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS.....60

III-LES SOURCES D'EXCITATION.....62

IV-LES TECHNIQUES D'ANALYSE.....62

1) La spectroscopie d'absorption optique.....63

2) La spectroscopie d'émission stimulée thermiquement ou optiquement.....66

3) La résonance paramagnétique électronique.....68

CHAPITRE III - ETUDE DE LA PHOTOIONISATION EN MATRICE VITREUSE ALCOOLIQUE..... 71

1) Possibilité d'une photodécomposition de la TMPD..... 71

2) Préparation chimique des différents cations..... 73

3) Espèces positives formées après photoionisation..... 75

4) Espèces négatives formées après photoionisation..... 77

DISCUSSION..... 83

CHAPITRE IV - LE PHOTOBLANCHIMENT..... 93

I- RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 100

A) Variation avec λ_B du rendement quantique de photodépiégeage ϕ_B..... 102

1) Influence du mode de production des électrons solvatés sur ϕ_B..... 104

2) Influence de la méthode d'analyse sur ϕ_B..... 105

B) Rendement quantique absolu ϕ_B..... 110

II- DISCUSSION..... 112

1° Comparaison des différentes méthodes d'analyse..... 112

2° Signification de l'énergie seuil E_s..... 112

3° Transition directe ou indirecte de l'électron dans le continuum d'ionisation..... 115

4° Transitions électroniques correspondant au spectre d'absorption de l'électron solvaté..... 116

CHAPITRE V - MESURES DE L'ABAISSEMENT DU POTENTIEL D'IONISATION EN MILIEU ORGANIQUE RIGIDE.....125

I - RESULTATS.....127

1° Différents solutés incorporés dans une même matrice.....130

2° Influence de la polarité de la matrice.....134

3° Influence de la forme de la molécule de solvant.....141

II- DISCUSSION.....146

1° Mécanisme possible du phototransfert de l'électron en phase solide.....146

2° Rôle du solvant.....151

A) Rôle de l'affinité électronique.....153

B) Rôle de l'énergie d'interaction coulombienne.....154

C) Calcul des énergies de polarisation. Modèle de Lyons.....157

D) Calcul des énergies de polarisation. Modèle de Jortner.....158

1 effet de la polarité.....159

2 influence de la forme de la molécule solvant.....162

3 effet de la température et de la phase.....164

CONCLUSION 173

ABREVATIONS UTILISEES DANS CE MEMOIRE

e^-_p électron "piégé" pour désigner un électron localisé dans un piège non relaxé .

e^-_s électron solvaté, pour désigner un électron localisé dans un piège relaxé, c'est-à-dire réorganisé sous l'influence du champ électromagnétique de l'électron.

n_D indice de réfraction.

r_s rayon de la molécule solvant associée à une sphère .

D_{op} constante diélectrique optique.

D_{st} constante diélectrique statique.

D.O. densité optique.

E_A affinité électronique.

E_c énergie d'interaction coulombienne.

E_{max} énergie du maximum d'absorption de l'électron solvaté.

E_s énergie seuil de photoionisation pour l'électron solvaté.

E_{T_1} énergie du premier état triplet.

$G_{(e^-_p)}$ nombre d'électrons piégés pour 100eV absorbés.

I_g potentiel d'ionisation en phase gazeuse.

I_{liq} potentiel d'ionisation en phase liquide.

I_{sol} potentiel d'ionisation en phase solide.

p^+ énergie de polarisation du milieu par la charge positive présente.

p^- énergie de polarisation du milieu par la charge négative présente.

R énergie de répulsion de l'électron en excès et des électrons liés du milieu.

T_F température de fusion.

T_j niveau triplet superexcité du soluté.

V_o énergie de l'électron quasilibre. V_o correspond à la différence d'énergie entre le vide et le niveau inférieur de la bande de conduction.

$W_{1/2}$ largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption des électrons solvatés.

α polarisabilité moyenne exprimée en $(\mathring{A})^3$.

ε coefficient d'extinction molaire exprimé en l M^{-1} cm^{-1}.

λ_B longueur d'onde de blanchiment.

λ_{max} longueur d'onde du maximum d'absorption de l'électron solvaté.

μ_D moment dipolaire (exprimé en DEBYE).

ρ_o densité du milieu.

τ temps de relaxation diélectrique macroscopique.

τ_m temps de relaxation diélectrique microscopique.

τ_p durée de vie de phosphorescence du soluté.

τ_{T_1} durée de vie de soluté à l'état triplet.

Φ_B rendement quantique de photodépiégeage.

INTRODUCTION

L'étude du mécanisme de piégeage -ou stabilisation- des électrons et des ions dans des matrices rigides organiques a pris ces quinze dernières années une ampleur particulière.

Les raisons en sont multiples :

d'une part, les nombreux avantages que présente la technique de stabilisation dans des matrices rigides, il est ainsi possible d'augmenter la durée de vie des états excités et de piéger des espèces instables en milieu fluide, ce qui permet leur identification par des techniques d'analyse classiques, telles que la spectroscopie optique d'émission ou d'absorption et la résonance paramagnétique électronique (R P E).

d'autre part, le développement en milieu solide, cristallisé ou vitreux, de la chimie sous rayonnements et la mise en évidence de réactions d'ionisations, observées pour de nombreux composés aromatiques A dissous dans des matrices rigides à 77K, ionisations qui peuvent être induites par des photons de faible énergie (3 à 5eV). L'irradiation ultraviolette de ces composés entre 250 et 350nm provoque une photooxydation selon $A \longrightarrow A^+ + e^-_p$.

Ces réactions se traduisent dans le spectre d'absorption électronique par l'apparition de nouvelles bandes attribuables au cation A^+ et à l'électron piégé e^-_p . On a pu constater que la position spectrale de cette dernière bande est indépendante du mode de création des électrons : dissolution de métaux alcalins (1)

ou ionisation par voie radiochimique ou photochimique (2).

Les réactions inverses, c'est-à-dire la recombinaison cation-électron selon $A^+ + e^-_p \longrightarrow A^* \longrightarrow A + h\nu$, donnent lieu généralement à une luminescence différée, caractéristique de A. La recombinaison est consécutive à un dépiégeage des électrons, qui peut être soit spontané, soit induit thermiquement ou optiquement.

L'intérêt que toutes ces études ont suscité peut s'expliquer par le fait qu'elles sont susceptibles d'apporter une réponse à certains des problèmes que soulève la chimie sous rayonnements à l'état condensé.

1°) Tout d'abord , la connaissance en photochimie comme en chimie des rayonnements du mécanisme primaire d'ionisation d'un soluté dissous dans une matrice rigide (nous reviendrons sur ce point au chapitre 1er).

2°) Le sort de l'électron photoéjecté qui est encore mal connu ; en effet, la détermination de la structure des pièges, de leur profondeur, de leur densité, de leur distribution spatiale est très délicate ; et, malgré la mise en oeuvre de techniques assez élaborées, comme la radiolyse pulsée ou la photolyse éclair, la compréhension du mécanisme de piègeage reste difficile.

3°) L'interprétation de la bande d'absorption optique des électrons piégés, large, asymétrique et sans structure .

4°) L'influence de certaines propriétés des molécules de solvant - telles que leur polarité ou leur configuration - sur la position spectrale de la bande d'absorption des électrons. DORFMAN(3) avait observé que la nature du groupement fonctionnel de la molécule de solvant jouait un rôle sur la position du maximum d'absorption (λ_{max}) de l'électron solvaté. Pour une même famille et toujours en phase liquide, KENNEY-WALLACE (4) avait montré, au cours de la radiolyse pulsée de différents alcools, que la position du λ_{max} était non seulement affectée par la polarité du milieu, mais aussi par la structure linéaire ou ramifiée des molécules de solvant.

Ces propriétés de la molécule solvant se manifestent également sur les électrons libres. Les nombreux travaux d'ALLEN (5) et de FREEMAN (6) montrent qu'après radiolyse pulsée de différentes paraffines liquides , le rendement en ions libres comme la mobilité des photoélectrons augmente avec la sphéricité de la molécule d'hydrocarbure.

C'est dans ce contexte que nous avons abordé l'étude de la photoionisation de quelques solutés aromatiques - en particulier la tétraméthylparaphénylène diamine (T M P D) - dans différentes matrices rigides, vitreuses ou cristallines ; le choix d'une étude photochimique, où seul le soluté est absorbant et où l'énergie des photoélectrons est bien définie, nous a semblé favorable à une meilleure compréhension de l'influence de l'environnement sur les étapes successives de la photoionisation : production , stabilisation et destruction des espèces chargées.

Dans la réalité, il est un peu arbitraire de traiter indépendamment l'une de l'autre chacune de ces étapes ; comme nous le verrons plus loin (chapitre 5) , c'est la luminescence différée accompagnant la neutralisation qui nous a servi pour examiner le processus primaire de la séparation des charges .

C'est pourquoi, il nous a semblé préférable d'adopter le plan suivant :

Dans le chapitre 1er, nous rappellerons brièvement le mécanisme de la photoionisation à basse température de composés aromatiques en phase solide, ainsi que les connaissances acquises sur le mécanisme de piégeage des photoélectrons et les propriétés des électrons ainsi stabilisés.

Le chapitre 2 sera consacré à l'exposé de nos techniques expérimentales.

Dans le chapitre 3, nous nous sommes attachés à identifier dans le cas de matrices alcooliques les différentes espèces produites par impact photonique et à rendre compte de la très faible intensité de la luminescence de recombinaison observée dans de tels milieux(7). Nous pouvons rappeler que la photoionisation de la même amine dans une matrice non polaire de 3-méthylpentane (3 MP) conduit par contre à une émission de luminescence stimulée intense (8).

Dans le chapitre 4, nous avons déterminé et comparé les rendements quantiques de photodépiégeage , après photoionisation ou radiolyse γ dans différentes matrices plus ou moins polaires éthanol(EtOH) , méthylcyclohexane (MCH) et 2-méthyltétrahydrofuranne (MTHF). La comparaison des courbes de photodépiégeage avec les spectres d'absorption des électrons piégés (9,10) peut permettre alors de préciser la nature des transitions optiques responsables du spectre d'absorption .

Enfin, dans le chapitre 5 , nous avons examiné l'influence de l'environnement sur la valeur de l'énergie seuil d'ionisation d'un soluté A en solution solide dans diverses matrices M ; nous avons comparé ces valeurs, déterminées par spectroscopie d'absorption ou d'émission , à celles obtenues ailleurs (11,12,13) par mesures de photoconduction de solutions liquides.

Différents types de matrices vitreuses ou cristallines ont servi à ces expériences : des matrices polaires (alcooliques ou aqueuses) , des matrices non polaires (hydrocarbures linéaires, cycliques ou branchés).

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1- J.E.BENNETT,B.MILE,A.THOMAS
J. Chem.Soc. A, 1393,1967 .

2- J.B.GALLIVAN,W.H.HAMILL
J.Chem.Phys.44,1279,(1966).

3- L.M.DORFMAN,F.Y.JOU,R.WAGEMAN
Ber.Bunsenges.Phys.Chem.75,681,(1971).

4- R.R.HENTZ,G.KENNEY-WALLACE
J.Phys.Chem.76,2931,(1972).

5- W.F.SCHMIDT,A.O.ALLEN
J.Chem.Phys.52,2345,(1970).

6- J.P. DODELET,G.R.FREEMAN
Canad.J.Chem.50,2667,(1972).

7- Y. NAKATO,N.YAMAMOTO,H.TSUBOMURA
Bull.Chem.Soc. of Japan,39,2603,(1966).

8- W.M.Mc CLAIN,A.C. ALBRECHT
J.Chem.Phys. 43,465,(1965).

9- P.J.DYNE,O.A.MILLER
Canad.J.Chem. 43,2696,(1965).

10- H.HASE,L.KEVAN
J.Chem.Phys. 54,908,(1971).

11- S.S.TAKEDA,N.E.HOUSER,R.C.JARNAGIN
J.Chem.Phys. 54,3195,(1971).

12- R.A.HOLROYD
J.Chem.Phys. 57,3007,(1972).

13- R.A. HOLROYD,R.I. RUSSEL
J.Phys.Chem.78,2128,(1974).

C H A P I T R E I ER

PHOTOIONISATION EN MILIEU ORGANIQUE RIGIDE

INTRODUCTION

Par excitation dans l'ultraviolet moyen de colorants et d'amines aromatiques A dissous à faible concentration dans une matrice rigide d'E P A (éther-isopentane-alcool) à 90K, LEWIS & Coll (1) ont pu identifier par spectroscopie d'absorption optique deux types de photoionisation réversible :

1) La dissociation, très rare, en deux ions de signes contraires

$$A \xrightarrow{h\nu} B^{+}+C^{-}$$

2) La photoionisation par éjection d'un électron

$$A \xrightarrow{h\nu} A^{+}+e^{-}_{p}$$

ce qui revient à définir la photoionisation en phase solide comme le transfert d'un électron de la molécule mère vers un point plus ou moins éloigné de la matrice. Contrairement à la phase gazeuse où photoionisation et photoémission sont synonymes, en milieu condensé il faudra distinguer la photoémission (où les électrons sont extraits du solide irradié) de la photoionisation où les photoélectrons

sont stabilisés au sein de la matrice.
Nous verrons ultérieurement que cette stabilisation peut provenir d'un attachement sur une molécule particulière (pièges chimiques) ou d'un piégeage dans des sites particuliers de la matrice (pièges physiques).

I MECANISME DE LA PHOTOIONISATION

Ce n'est que vers les années 1964, et indépendamment l'une de l'autre, que deux équipes de chercheurs, ALBRECHT et coll.(2) et JOUSSOT DUBIEN et coll. (3) ont pu interpréter en solution solide le mécanisme de la photoionisation observée bien que l'énergie des photons incidents (3 à 4eV) fut très inférieure au potentiel d'ionisation en phase gazeuse des molécules de soluté absorbantes (7 à 10eV).

Ces auteurs ont montré que deux facteurs simultanés pouvaient rendre compte d'une séparation des charges pour des énergies photoniques aussi faibles.

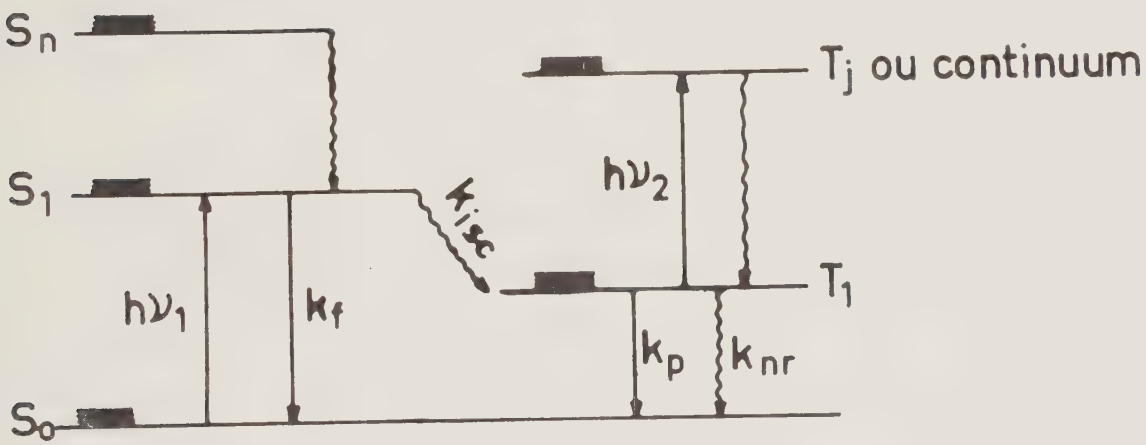
1°) Mécanisme biphotonique

La possibilité d'un processus monomoléculaire biphotonique ayant lepremier état triplet à longue durée de vie comme intermédiaire a pu être mise en évidence (4)(5).

Sur la figure 1 , nous avons représenté le diagramme de PERRIN(6) - JABLONSKI(7) qui schématise ce processus : S_o,S_1 et S_n

représentent les états électroniques singulets de la molécule de soluté A ; T_1, T_j désignent respectivement les états triplets, le plus bas et superexcité de A. Les niveaux de vibration de chaque état électronique figurent également. Par convention les flèches droites représentent des transitions rayonnantes, les flèches ondulées des transitions non radiatives.

Fig.1 : Diagramme de PERRIN-JABLONSKI



$$A(S_o) \xrightarrow{h\nu_1} A(S_1) \quad (1)$$

$$A(S_1) \rightsquigarrow A(T_1) \quad (2)$$

$$A(T_1) \xrightarrow{h\nu_2} A^+ + e^-_p \quad \text{IONISATION DIRECTE (3)}$$

$$A(T_1) \xrightarrow{h\nu_2} A(T_j) \longrightarrow A^+ + e^-_p \quad \text{AUTOIONISATION (4)}$$

D'après ce schéma, la probabilité de création de charges par ionisation directe (réaction 3) ou autoionisation (réaction 4)

dépend à la fois :

- de la concentration en molécules triplet T_1 qui doit être suffisante pour rendre le phénomène observable, ce qui nécessite un rendement de conversion intersystème $S_1 \rightsquigarrow T_1$ suffisamment élevé.

- de la durée de vie τ_{T_1} de l'espèce T_1 qui doit être suffisamment longue pour que l'absorption d'un second photon soit possible avant la désactivation de T_1 . Les différents processus de désactivation de cet état triplet sont soit les processus monomoléculaires de combinaison intersystème $T_1 \longrightarrow S_o$ rayonnants ou non, soit des processus bimoléculaires de transfert vers une molécule " d'extincteur Q" ; ces différents processus sont caractérisés par les constantes de vitesse k_p, k_{nr} et k_q

d'où $$\tau_{T_1}^{-1} = k_p + k_{nr} + k_q [Q] \qquad (1)$$

Un abaissement de la température, s'il diminue la constante de vitesse de conversion intersystème $S_1 \rightsquigarrow T_1$,(8)(9) donc le peuplement de l'état triplet, augmente la viscosité du milieu et ralentit ou annule les processus de diffusion ; de ce fait,il réduit les désactivations par collision et diminue la valeur de la constante de vitesse k_q.

De plus la constante de vitesse de conversion non radiative k_{nr} varie dans le même sens que la température(10)(11).Expérimentalement on a pu observer une augmentation des rendements quantiques de luminescence et de la durée de vie de phosphorescence τ_p en abaissant la température ou en augmentant la viscosité du solvant à température fixe.

Dans le cadre de notre travail, nous pouvons donner une idée

de la valeur limite de τ_p , pour laquelle aucune photoionisation n'est décelable ; LINSCHITZ et coll. (12) n'ont pas constaté de formation d'ions pour des composés pour lesquels $\tau_p < 0{,}1\text{sec.}$

Par ailleurs , PORTER (13) au cours de l'étude cinétique du processus monomoléculaire biphotonique a montré que la vitesse initiale $\frac{dP}{dt}$ de formation des ions P dépend à la fois de la valeur de τ_p et du flux incident I_o, I_o désignant le flux moyen du faisceau excitateur .

$$\frac{dP}{dt} = I_o \varepsilon_{T1} C_{T1} \varphi_p = \frac{\varepsilon_S \varepsilon_{T1} C_o \varphi_{T1} \varphi_p I_o^2 \tau_p}{1 + I_o \tau_p (\varepsilon_{T1} \varphi_p + \varepsilon_S \varphi_{T1})} \qquad (2)$$

avec $\varepsilon_S, \varepsilon_{T1}, C_S, C_{T1}$ les coefficients d'extinction et les concentrations des molécules dans l'état fondamental et dans l'état triplet; $C_o = C_S + C_{T1}$ la concentration initiale ; φ_{T1} et φ_p les rendements quantiques de formation de l'état triplet et des ions .

D'après l'équation (2) , nous trouvons une loi en

$$I_o^2 \quad \text{si} \quad I_o \tau_p (\varepsilon_{T1} \varphi_p + \varepsilon_S \varphi_{T1}) \ll 1 \qquad (3)$$

c'est-à-dire pour des intensités incidentes assez faibles et pour des durées de vie τ_p pas trop élevées ; une loi en I_o^1 si ces deux conditions ne sont pas remplies.

En conclusion, s'il est facile de conclure à l'existence d'un processus biphotonique pour des valeurs de I_o comprises entre

$I_o^{1,5} < I_o < I_o^2$, il est par contre impossible d'en exclure l'éventualité pour des valeurs égales à I_o^1.

Enfin, il est clair que pour induire une photoionisation il faut également que l'énergie du second photon $h\nu_2$ incident soit telle que $E_{T_1} + h\nu_2 \geqslant I_{sol}$

I_{sol} désignant l'énergie d'ionisation en milieu solide et que la stabilisation du cation et de l'électron permette leur observation.

Cette stabilisation des charges est elle aussi favorisée par un abaissement de température qui augmente la rigidité de la matrice, et réduit l'amplitude et la fréquence des mouvements moléculaires et stabilise, comme nous le verrons plus loin, les cavités susceptibles de piéger les charges après leur séparation. L'exemple suivant illustrera l'importance de la rigidité du milieu sur le sort des espèces chargées. C'est ainsi qu'à 77 K (14) , dans une matrice vitreuse mixte de 3-méthylpentane et d'isopentane-à différentes teneurs en isopentane qui ont pour but de diminuer la viscosité du milieu- aucune photoionisation de la TMPD n'a pu être observée pour des concentrations d'isopentane supérieures à 20% , c'est-à-dire pour des viscosités inférieures à 6.10^{10} poises.

2°) Abaissement du potentiel d'ionisation en milieu condensé

Alors que les bandes d'absorption d'un soluté peuvent être déplacées vers le bleu ou le rouge suivant la nature des interactions soluté-solvant qui perturbent différemment les niveaux d'énergie de l'état fondamental et des états excités du soluté , l'expérience montre que le potentiel d'ionisation d'un soluté A

en solution liquide (soit I_{liq}) ou en solution solide (soit I_{sol}) est toujours abaissé d'une certaine valeur ΔI par rapport au potentiel d'ionisation I_g de la molécule A à l'état gazeux (2 ,15,16, 18,19,20,21).

$$\boxed{\Delta I = I_g - I_{liq} \text{ ou } I_{sol}} \qquad (4)$$

Dans le cas de cristaux moléculaires, LYONS(15) a été le premier à souligner que la différence entre les potentiels d'ionisation en phase gazeuse et cristalline provient de la polarisation électronique des molécules du cristal par les charges positive et négative créées.

Cet auteur assimile les molécules du cristal à un ensemble de charges ponctuelles et l'énergie de polarisation P résulte

- de la somme des interactions ions-dipôles

$$P' = \sum_{k=1}^{N-1} - \frac{e^2 \alpha}{2 r_k^4}$$

où α = polarisabilité moyenne de la molécule, qui peut être calculée à partir de l'indice de réfraction molaire R avec

$$\alpha = 0{,}3964 \left[R \right]$$

r_k = distance entre la charge électrique et la molécule du cristal

N : nombre de molécules dans le cristal

- de la somme des interactions secondaires entre dipôles induits

$$P'' = \sum_{k<1}^{N-1} e^2 \alpha^2 \, r_k^{-3} r_l^{-3} r_{kl}^{-3} \left\{ \bar{r}_k \cdot \bar{r}_l - 3 r_{kl}^{-2} (\bar{r}_k \cdot \bar{r}_{kl})(\bar{r}_l \cdot \bar{r}_{kl}) \right\}$$

où r_k et r_l sont les distances des k ème et l ème molécules à la charge et r_{kl} la distance entre les k ème et l ème molécules.

$$P = P' + P'' \qquad (5)$$

Ce terme P peut être calculé par une méthode de convergence si l'on connait les valeurs de r_k et r_l, c'est-à-dire la structure du cristal.

Le tableau I compare les valeurs I_c cristal ainsi calculées ($I_c = I_g + P^+$) pour un certain nombre de cristaux moléculaires avec les valeurs expérimentales des seuils de photoémission (22) . On voit que l'accord est très satisfaisant entre les deux dernières colonnes du tableau I .

TABLEAU I

SUBSTANCES	Ig(eV) exp.	P(eV) calc.	Ic(eV) calc.	Ic(eV) Exp.
naphtalène	8,12	-1,28	6,84	6,75
anthracène	7,38	-1,74	5,64	5,65
naphtacène	6,88	-1,58	5,30	5,25
9,10-dibromo-anthracène	7	-2,37	4,60	
p-dichloro-benzène	8,93	-1,71	7,22	
n-hexane	10,17	-1,67	8,5	

Le tableau I montre que pour ces hydrocarbures, P se situe autour de 1 à 2eV.

Dans le cas où il n'y a pas photoémission, mais photoionisation (c'est-à-dire quand les deux charges électriques sont présentes dans le cristal et suffisamment séparées l'une de l'autre), LYONS fait intervenir un terme de polarisation due à la charge négative P^- et cet auteur considère que $P^-=P^+=P$.

d'où $$\boxed{I_{sol} = I_g + 2P} \qquad (6)$$

Une telle expression , et en particulier l'hypothèse que $P^-=P^+$ a été adoptée par VOLTZ (23) . Cet auteur, après photoionisation de αN P O (α-naphtyl-2 phényl- 5 oxazole-1,3) dans le benzène et les alkylbenzènes liquides, estime ces forces de polarisation à 2eV environ.

Lorsque le photoélectron s'attache à une molécule particulière il faut de plus tenir compte de l'affinité électronique E_A du capteur et

$$\boxed{I_{sol} = I_g + 2P - E_A} \qquad (7)$$

Un traitement plus élaboré a été proposé ultérieurement par JORTNER (18) dans le cas de fluides non polaires (hydrogène ou gaz rares liquides) ou de cristaux moléculaires simples, tels que les gaz rares à l'état solide.

Ce traitement fait apparaître l'énergie Vo de l'électron quasi-libre , Vo correspondant à la différence d'énergie entre le vide et le niveau inférieur de la bande de conduction, et l'énergie de polarisation P^+ du milieu par la charge positive.

Le potentiel d'ionisation en milieu condensé est alors traduit par la relation :

$$\boxed{I\ liq\ ou\ I\ sol = Ig + P^+ + Vo} \qquad (8)$$

Dans l'évaluation de P^+, JORTNER fait appel à la relation de MOTT-LITTLETON(24)

$$\boxed{P^+ = \frac{e^2}{2r_i}\left(1 - \frac{1}{D_{op}}\right)} \qquad (9)$$

Le cation est considéré comme une cavité sphérique de rayon r_i, placé dans un diélectrique continu de constante diélectrique D_{op}. Dans le modèle de LYONS, le milieu n'est pas considéré comme continu et l'on compte une par une la contribution de chaque site cristallographique à la polarisation globale induite par la charge. L'équation (9) conviendrait peut-être mieux aux cas des liquides et des verres.

Il est clair que la valeur de P^+ dépend fortement de celle retenue pour r_i.

Approximativement r_i est donné par le rayon de la sphère , dont le volume est égal au volume moléculaire $V=\frac{M}{\rho_o N_A}$ (N_A étant le nombre d'Avogadro).

Dans le cas de gaz rares purs, JORTNER reprend l'expression de FOWLER(25) et pose $r_i = a$, où a est sensiblement égal à la constante réticulaire.

D'autres auteurs (26) ont choisi comme valeur de r_i la somme des rayons de la sphère soluté et de la molécule de solvant et récemment TSUBOMURA (27) considère que pour appliquer la relation(9)

il convient de ne pas assimiler l'ion à une sphère rigide, mais de tenir compte de sa géométrie moléculaire.

Quant au terme Vo, correspondant aux gaz rares liquides et solides, il peut être déduit de la relation (8) , après la détermination expérimentale de ΔI et calcul de P^+ selon (9).Sa valeur concorde à quelques dixièmes d'électrons-volts près avec celle déterminée directement par des expériences de photoémission ou d'injection d'électrons (18).

Ce terme Vo peut être aussi évalué (28) à partir d'un modèle de pseudo potentiel d'après lequel

$$\boxed{Vo = R+P^-}$$

c'est-à-dire que Vo se compose d'un terme d'énergie cinétique R qui traduit la répulsion à courte distance de l'électron en excès et des électrons liés du milieu, et d'un terme P^- attractif correspondant aux interactions de polarisation à longue distance.

Suivant la nature du milieu considéré, la contribution de la polarisation électronique peut ou non l'emporter sur le pseudo-potentiel répulsif. Si l'énergie Vo est positive, la localisation de l'électron accompagnée d'une expansion du fluide,est favorisée (^3He, ^4He, H_2, D_2). Si Vo est négatif (Ar,Kr,Xe liquides), les électrons en excès quasi-libres seront énergétiquement stables. Le terme de répulsion R est donné par l'équation

$$R = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} \qquad (10)$$

où k_o est le vecteur d'onde de l'électron et m sa masse ; k_o est lui-même obtenu à partir de la relation

$$\tan k_o(r_s - \bar{a}) = k_o r_s$$

où r_s est le rayon de WIGNER-SEITZ , chaque molécule dans le liquide de densité moyenne ρ_o est assimilée à une sphère de rayon r_s ; $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho_o} \right)^{1/3}$

$\bar{a}$ est le rayon du "coeur dur" . Dans le cas d'électrons en excès dans un fluide, ce paramètre $\bar{a}$ peut être déterminé théoriquement ou expérimentalement à partir de résultats de diffusion électron-atome.

Pour calculer le terme de polarisation P^-, JORTNER et coll (28) font appel à la relation

$$P^- = -\frac{3}{2} \frac{\alpha e^2}{r_s^4} \left(\frac{8}{7} + \frac{1}{1 + \frac{8}{7}\pi\alpha\rho_o} \right) \qquad (11)$$

où α = polarisabilité moyenne.

Cette relation est analogue à celle utilisée par LYONS , qui assimile chaque molécule du cristal à une particule. Il s'y ajoute cependant un terme d'effet d'écran (2ème terme dans la parenthèse 11) : ce terme traduit l'atténuation des forces de polarisation à longue distance entre l'électron et une molécule polarisable.

Cet effet d'écran dans le liquide est calculé selon la méthode de LEKNER(29) et c'est par l'introduction de ce terme que P^- variera avec l'état de condensation du milieu.

Ces considérations ont été appliquées non seulement aux gaz rares purs (liquides ou solides), mais également au problème qui nous occupe ici, à savoir l'effet de la matrice sur le potentiel d'ionisation d'une molécule de soluté.

L'observation spectroscopique d'états de RYDBERG pour le benzène dans des matrices de gaz rares (30) et l'analyse des transitions correspondantes ont permis d'atteindre les valeurs de I_{sol} données dans le tableau II .

Tableau II

Abaissement du potentiel d'ionisation du benzène dans des matrices de gaz rares solides .

Matrice	Dop (a)	I sol cm^{-1}	Ig-Isol cm^{-1}	Ig-Isol ΔI(eV)	Vo eV (b)	P^+(eV) déd.	calc.(c)
Argon	1,67	69.000	6.000	0,74	-0,35	-0,39	-0,88
Krypton	1,80	65.700	9.200	1,14	-0,60	-0,54	-0,97
Xénon	2,23	61.950	13.000	1,62	-0,63	-0,99	-1,21

a) W.B. FOWLER Phys.Rev. 151,657,(1966)

b) Vo de la réf.(18) Chem.Phys.Letters 4,155,1969.

c) P^+ calculé à partir de la relation (9) en prenant pour le rayon de la molécule de benzène $r_i = 3,3\mathring{A}$.

Les valeurs de ΔI sont positives pour les 3 matrices, c'est-à-dire que $P^+ + Vo < 0$.

Si l'on se réfère par ailleurs aux valeurs semi-empiriques de Vo données pour l'argon, le krypton et le xénon solides (18), on aboutit par différence à des valeurs de P^+ plus faibles que celles obtenues à partir de la relation (9) . Un calcul direct de P^+ - que nous avons effectué en estimant le rayon du cation benzène à 3,3 Å - conduit aux valeurs portées dans la dernière colonne du tableau II. Bien que les valeurs des 2 dernières colonnes ne soient pas identiques, elles sont du même ordre de grandeur et varient dans le même sens .

Nous verrons au chapitre 5 dans quelle mesure les modèles de LYONS et de JORTNER peuvent rendre compte de nos déterminations expérimentales de ΔI en phase solide.

3°) Réactions de photosensibilisation

Nous évoquerons seulement l'existence d'un autre processus biphotonique parallèle à celui de la photoéjection de l'électron : la décomposition sensibilisée du solvant R H , caractérisée par la présence des radicaux solvants R°,

Des études cinétiques (31)(13) ont montré que la vitesse d'apparition de ces radicaux R° est égale à la vitesse de la décroissance de l'état triplet le plus bas, et suit une loi en I_o^2 (I_o étant le flux incident).

L'influence de l'environnement se manifeste aussi au cours de cette réaction, et, selon les matrices étudiées, (31-32) , les cations

A^+ et les radicaux solvants $R^\bullet$ peuvent être formés en concentrations soit quasi-équivalentes (Méthanol, éthanol , 3MP) , soit à raison d'un radical cation pour 2 ou 3 radicaux solvants (MTHF, isopropanol).

Différents mécanismes de photosensibilisation ont été proposés :

- un attachement électronique dissociatif sur les molécules solvant, qui rendrait compte du rapport $(A^+)/(R^\bullet) \simeq 1$. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3 dans le cadre de l'étude de la photoionisation en matrice alcoolique.

- un processus de transfert à partir d'un niveau triplet supérieur Tj du soluté selon

$$A(Tj)+M(So) \longrightarrow M(T_k)+A(So)$$

$M(T_k)$ désignant un niveau triplet supérieur et dissociatif du solvant ; un tel mécanisme implique que des niveaux vibroniques du soluté et du solvant soient voisins et suggère une compétition entre les réactions de photoionisation et de photosensibilisation si l'on considère que la photoionisation peut procéder du niveau A(Tj) par autoionisation $A(Tj) \longrightarrow A^+ + e^-_p$.

II STABILISATION DES ESPECES CHARGEES

Nous venons de voir que,dans certaines conditions, l'excitation de molécules par des photons de quelques électrons-volts peut conduire, comme en chimie des rayonnements, à la formation d'ions et d'électrons, mais il est clair que le processus d'ionisation, de même que le sort de l'espèce positive sont profondément différents pour les deux types d'excitation (33).

En effet, pour un même système soluté-solvant, l'absorption de rayonnement de grande énergie produit sans discrimination ions et électrons en fonction des densités électroniques respectives des molécules de soluté et de solvant ; lorsque la concentration en soluté est faible - ce qui est le cas général - les cations sont essentiellement des cations du solvant, puis,par un mécanisme de transfert de charge résonant, ceux-ci conduisent finalement aux cations soluté. Ce transfert a lieu dans la mesure où le potentiel d'ionisation des solutés - qui sont en général des composés aromatiques - est inférieur à celui des molécules solvant, qui sont le plus souvent des hydrocarbures aliphatiques.

Au contraire, dans le cas de photons de faible énergie (3 à 5 eV), pour lesquels la matrice (alcools ou hydrocarbures aliphatiques) est transparente, la formation du cation se fait directement à partir du soluté absorbant. Le cation formé ne peut ni diffuser ni transférer sa charge aux molécules solvant environnantes et seuls les électrons diffusent (34) . Nous pouvons rappeler qu'à 4 et 77K ,températures auxquelles ont été menées la plupart des expériences d'ionisation, aucune diffusion d' entités moléculaires n'a été signalée.

Par contre, la question de la stabilisation de la charge négative apparaît beaucoup plus complexe et nous nous limiterons dans la suite de ce chapitre au problème de la localisation et de la solvatation des électrons.

Dès sa thermalisation(c'est-à-dire au bout d'un temps de l'ordre de 10^{-13} seconde) , l'électron pourra soit revenir à l'ion dont il est issu et le neutraliser (s'il se trouve dans le champ attractif de ce dernier), soit se piéger. On a coutume de distinguer deux types de pièges pour l'électron : s'il se fixe sur des molécules

à forte affinité électronique, on parlera de pièges "moléculaires ou chimiques", s'il se stabilise dans des cavités de la matrice il s'agira de pièges "intermoléculaires ou physiques". Dans ces sites intermoléculaires l'électron sera caractérisé par son spectre d'absorption optique ou par son spectre de RPE et nous préciserons ultérieurement le mécanisme de sa stabilisation.*

A) NOMBRE ET NATURE DES PIEGES .

Il faut tenir compte tout d'abord de la nature chimique de la molécule de solvant et de son affinité électronique.

Par exemple, dans une matrice acide (aqueuse (35) ou de BO_2H (5)) aucun piégeage physique de l'électron n'intervient et on constate par RPE la formation d'hydrogène atomique selon

$$e^- + HA \longrightarrow H^\bullet_p + A^-$$

alors que dans une matrice aqueuse alcaline (36) , l'électron solvaté est aisément observable par les techniques d'analyse conventionnelles.

De même, on n'observe pas la formation d'électrons piégés après radiolyse γ de matrices d'halogénures d'alkyles RX(37) : il y a attachement électronique dissociatif du photoélectron et production de l'ion halogène correspondant : $RX + e^- \longrightarrow R^\bullet + X^-$

Dans des matrices vitreuses d'hydrocarbures aromatiques (toluène, cumène) RICHARD & THOMAS(38) ont noté que la radiolyse ne conduisait qu'à un faible rendement en électrons piégés. Il semble que pour ces milieux, il y ait préférentiellement production d'anions dérivés du solvant, ou bien que la réaction de recombinaison électron-cation y soit très rapide ; en effet on a remarqué que le rendement en molécules excitées y est plus élevé que pour les hydrocarbures paraffiniques.

* Nous exposerons principalement des résultats plus systématiques et plus nombreux obtenus en chimie sous rayonnements.

En ce qui concerne les pièges physiques, leur densité est difficilement accessible. On peut en obtenir un ordre de grandeur en ajoutant des capteurs d'électrons ou bien en mesurant soit par RPE soit par absorption optique le rendement G (e^-_p) après radiolyse γ. Il faut d'ailleurs signaler que les deux méthodes ne donnent pas toujours des résultats concordants (tableau III) surtout dans les milieux non polaires : cette différence s'explique par une plus grande recombinaison des charges dans ces milieux que dans les milieux polaires.

TABLEAU III

Rendement G (e^-_p) en électrons piégés après radiolyse γ à 77K

Matrice	Dst 298 K	Dst à 77K	G(e^-_p)RPE(a)	G(e^-_p)inter (b)
Ethylène glycol	37,7	3,3	1,8 (39)	
Ethanol	24,3	3	2,4 (40)	2,5 (40,41)
n-propanol	20	3	1,5 (39)	2 (41,42)
2-propanol	19,92	3	1,1 (39) 3,6 (43)	2 (41)
MTHF	6,24	2,88	2,6 (44)	3 (45)
3M Hexane	1,92	1,92	0,87(47)	
MCH	2,02	2,02	0,3 (47)	2,1 (41) 1,7 (48)
3MP	1,89	1,89	0,6(46,48, 49)	1,2 (48,50)

a) rendement G e^-_p déterminé par RPE

b) rendement G e^-_p déterminé en présence d'intercepteurs.

1°) Influence de la viscosité de la matrice

Si la viscosité est une caractéristique importante de la matrice puisqu'elle contrôle les phénomènes de diffusion, le tableau IV montre que le G (e^-_p) n'augmente pas de façon régulière avec la viscosité du milieu et que pour une viscosité comprise entre 10^6 et 10^{12} poises, il n'est plus guère possible de stabiliser les électrons ; nous avons vu page13 que la valeur de la viscosité limite est de l'ordre de 6.10^{10} poises lorsque l'analyse se fait par des techniques classiques.

TABLEAU IV

$G(e^-_p)$ après radiolyse γ de matrices de viscosités différentes à 77 K

Matrices	Viscosité à 77 K (poises) a)	$G(e^-_p)$ à 77 K b)
Isopentane	10^6	Phénomènes diffusion prépondérants G=0
3-Méthyl Pentane	$2,2\ 10^{12}$	0,6 b
méthylcyclohexane	$1,2\ 10^{18}$	0,3 b
3-Méthyl hexane	$3,2\ 10^{18}$	0,87 b
n-Propanol	$2\ 10^{19}$	2,4 b
Ethanol	$3,4\ 10^{19}$	2 b
Méthanol +5%H_2O	10^{25}	2,3 (52)

a) Référence 51

b) Valeurs du tableau III

2°) La polarité de la matrice

Le tableau IV montre que le $G(e^-_p)$ est plus élevé dans les matrices polaires que dans les matrices non polaires. Par des mesures systématiques de la concentration des électrons piégés en fonction de la dose, on constate d'autre part que le nombre d'espèces piégées passe par un maximum et que la dose correspondant à ce maximum est environ 3 à 5 fois plus élevée dans le cas de matrices polaires (Figure 2 - Tableau V) (46)

Fig.2 -Influence de la dose γ sur la concentration des électrons piégés d'après D.P.LIN et L.KEVAN [J. Chem. Phys. 55, 2629 (1971)]

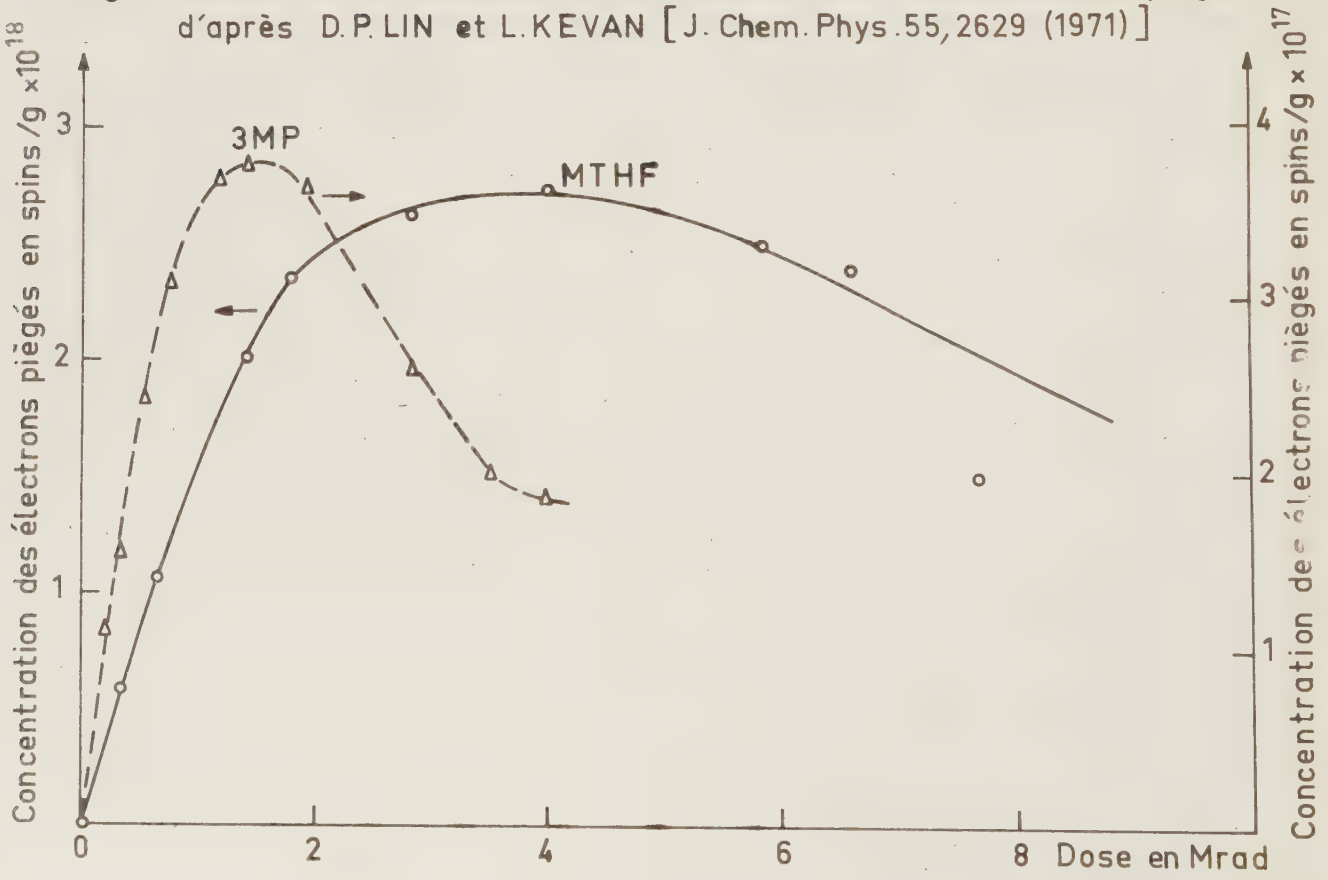


TABLEAU V

Concentration maximale des e^-_p en fonction de la dose dans différentes matrices à 77 K (54) .

Matrice	Concentration maximale - 10^{-2} M l^{-1}	Dose γ MRad
éthanol	0,73	10,9
n-Propanol	0,36	6,4
MTHF	0,5	4,0-5,6
3-MP	0,06	1,6
Triéthylamine	0,089	2,4

Que traduisent ces résultats ?

Tout d'abord que le nombre de pièges varie dans le même sens que la constante diélectrique du solvant.

Cependant les résultats de TEPLY(55) sur les $G(e^-_p)$ dans différentes matrices alcooliques ne mettent pas en évidence une variation systématique du nombre des pièges quand augmente le nombre de carbones de la chaîne c'est-à-dire quand la constante diélectrique du solvant diminue (tableau VI).

TABLEAU VI

Rendement en e^-_p $G(e^-_p)$ en fonction de la constante diélectrique statique Dst du solvant .

Matrice	$G(e^-_p)$ à 77 K (a)	Dst à 298K (b)
Méthanol	2,3 a	32,6 b
Ethanol	2,2 a	24,3 b
Propanol - 1	1,9 a	20 b
Butanol - 1	0,7 a	17,51 b
Pentanol - 1	1,9 a	13,9 b
Hexanol - 1	2 a	13,3 b

a : référence 55

b : référence 88

En second lieu, on est tenté de penser que la matrice contient un nombre limité de piéges préexistant à l'irradiation, mais cette hypothèse est insuffisante pour traduire la variation du $G(e^-_p)$ en fonction de la dose signalée précédemment. On s'attendrait, en effet, à observer une concentration stationnaire en e^-_p, pour laquelle la vitesse de production des électrons serait égale à la

vitesse de neutralisation thermique et non pas une décroissance pour des doses suffisamment élevées.

On doit envisager que les électrons produits sont susceptibles, avant piégeage , de donner naissance à d'autres espèces que l'e^-_p ou qu'ils peuvent être d'abord piégés, puis se recombiner avec des ions positifs ou réagir avec des produits de radiolyse, radicaux ou molécules non saturés en particulier.

Pour KEVAN(56) cette décroissance des e^-_p dans des verres aqueux sodiques peut s'expliquer par la formation de diélectrons, c'est-à-dire deux électrons confinés dans le même puits de potentiel avec des spins opposés.

$$e^-_m + e^-_p \rightleftarrows (e^{2-})p \qquad (12)$$

e^-_m désignant un électron mobile.

C'est ainsi que KEVAN interprète la bande d'absorption intense située dans le proche I R (λ_{max} = 1000nm). Cette bande disparait pour une excitation de longueur d'onde ($\lambda > 700$nm) ou par élévation de température (T > 120K) , ce que l'on interprète par la réaction inverse de (12).

A notre connaissance, la présence de diélectrons n'a pas été signalée pour d'autres milieux polaires, alcools par exemple.

Pour WILLARD (57) la formation de diélectrons dans les milieux non polaires parait improbable ; pour cet auteur, la décroissance en électrons piégés résulterait de la neutralisation des électrons piégés par les charges positives mobiles.

$$M^+_m + e^-_p \longrightarrow M^*$$

Effectivement WILLARD (58) et HAMILL (59) ont montré que le G en électrons piégés augmente lorsque la matrice contient des composés insaturés qui interceptent la charge positive .

MILLER (60) n'exclut pas, pour sa part, qu'à de fortes concentrations en électrons, ceux-ci diffuseraient par effet tunnel vers les radicaux de la matrice avec formation consécutive de radicaux-ions.

3°) L'histoire thermique et la cristallinité de l'échantillon.

C'est en étudiant l'histoire thermique de la matrice, que WILLARD (61) observa que le rendement en e^-_p est plus élevé si le verre est irradié tout de suite après sa préparation plutôt qu'après un recuit à 90K . Des observations analogues ont été faites sur des verres de 3MP ou 2MP par des mesures de luminescence et KIEFFER (62) a montré que l'intensité de thermoluminescence, elle-même liée à une neutralisation de charges, était plus forte dans un cristal de cyclohexane non recuit que dans un cristal recuit .

Par ailleurs, en mesurant les rendements en électrons dans des matrices non polaires, WILLIAMS & coll. (47) ont constaté que le G (e^-_p) était beaucoup plus faible dans des matrices polycristallines (G = 0,07 pour le méthylcyclopentane) que dans des matrices vitreuses comme le méthycyclohexane (G=0,30).

Ces différents exemples conduisent à conclure que le piégeage des photoélectrons se fait dans des sites qui sont des défauts de la matrice, défauts qui constituent des accidents de potentiel et qui permettent la localisation des photoélectrons .

Ce modèle de la cavité comme site de piégeage semble être confirmé par les modifications du spectre d'absorption optique observées en fonction de la température (63,64) et en fonction de la pression (65,66) et implique que les pièges vont avoir un temps de vie lié au temps de relaxation de la matrice, un réarrangement moléculaire pouvant conduire à une délocalisation des électrons piégés.

Pour un solvant donné, la profondeur du puits de potentiel ainsi que la durée de vie des pièges dépendra donc des mouvements des molécules qui constituent les parois des cavités des pièges, c'est-à-dire de la température.

B) MODELE DE LA CAVITE. EST-CE QUE L'ELECTRON CREUSE SON PUITS ?

Ni les expériences de DAINTON (63) ni celles de TAUB(64) par radiolyse pulsée de l'eau pure ou sodique ne montrent de discontinuité dans la position du maximum d'absorption des électrons entre 298 et 77 K même à la température de changement de phase ($T \simeq 140K$)(67).

Cette continuité entre les spectres d'absorption optique de l'électron en milieu liquide ou en milieu solide peut suggérer différentes possibilités pour le mécanisme de stabilisation.

1°) Il peut exister en phase liquide une distribution d'orientation des molécules favorable au piégeage, distribution qui serait gelée à basse température (pièges préexistants).

2°) Ou bien, il peut exister, à température ordinaire, des réorientations des molécules de solvant autour de la charge libérée (avec des temps de relaxation $\simeq 10^{-10}$ à 10^{-12} seconde) ; mais à 77K ces temps de relaxation deviennent beaucoup trop grands pour permettre d'envisager une polarisation d'orientation.

Cependant le fait que l'électron éjecté une fois localisé puisse lui-même contribuer à creuser son puits a été montré par deux types d'études :

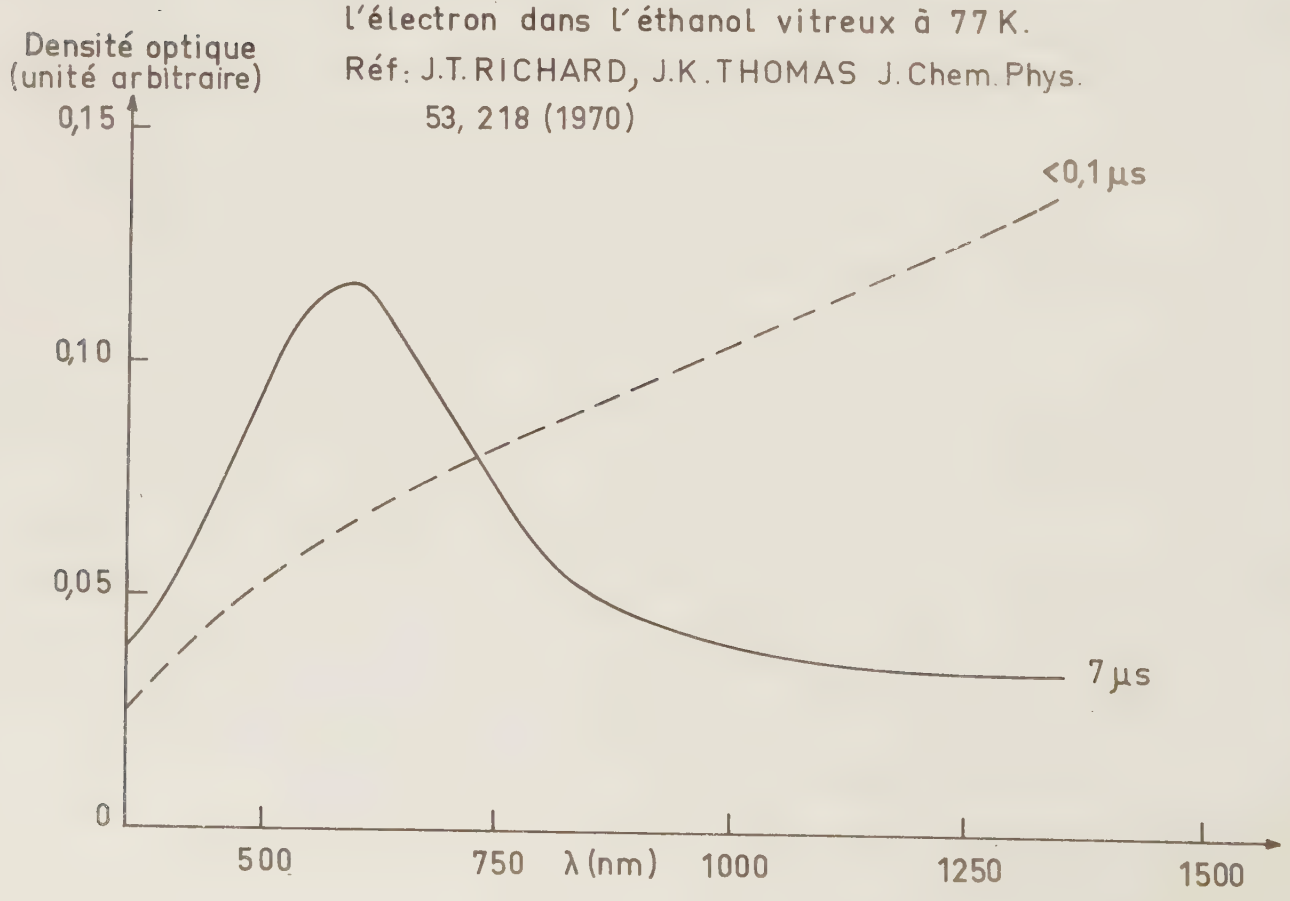
a) l'évolution isotherme des spectres d'absorption optique des e^-_p produits par radiolyse pulsée à 77 K.

b) l'évolution entre 4 et 77K de l'absorption optique des électrons piégés produits par radiolyse continue à 4K.

a) évolution isotherme des spectres d'absorption

C'est en 1970 , que THOMAS (38) - par radiolyse pulsée d'un verre d'éthanol à 77 K-remarque que 4 µsec après la fin de l'impulsion -impulsion de 12ns- apparaît la bande d'absorption visible, caractéristique des e^-_p dans l' EtOH à 77K alors que décroît simultanément l'absorption IR continue observée immédiatement après l'excitation (figure 3).

Fig.3 -Evolution isotherme du spectre d'absorption de l'électron dans l'éthanol vitreux à 77 K.
Réf: J.T. RICHARD, J.K. THOMAS J. Chem. Phys. 53, 218 (1970)



Ce déplacement vers le bleu du maximum d'absorption des e^-_p semble être un phénomène général. Il a été observé aussi bien pour différents alcools solides par KEVAN (68) que pour des hydrocarbures aliphatiques (69).
Il a été également relevé par BAXENDALE(70) dans les spectres d'absorption d'électrons solvatés dans les alcools liquides à basse température (152 à 184K).

Aussi bien en phase liquide qu'en phase solide, le temps nécessaire pour révéler le spectre d'absorption final de l'électron est déterminé par la température et le type d'alcool considéré (1 ns pour le CH_3OH à 182 K , 6 ns pour le 2-propanol à 186 K , 3 μs pour le CH_3OH à 77 K , 100 μs pour le 2-propanol à 77 K).

On peut **penser** que l'absorption IR correspond à celle d'un électron qui n'est pas en équilibre avec le milieu, où une solvatation complète n'a pas eu le temps de s'établir.

Dans le cas de l'eau, on a admis longtemps que l'étape la plus lente règlant la formation d'une cage de solvatation est la réorientation des molécules, dont la durée est donnée par le temps de relaxation diélectrique. En phase liquide à 20°C, il est de 10^{-11} seconde (71), tandis que RENTZEPIS(72) , par photolyse éclair d'une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium , a observé récemment que la solvatation de l'électron était déjà effective après 2.10^{-12}sec.

Sur la base de ces valeurs, il ne semble pas que le temps de relaxation diélectrique τ, qui est une constante macroscopique puisse rendre compte des phénomènes de solvatation.

DEBYE (73) avait déjà émis l'idée qu'en phase liquide le temps de relaxation diélectrique n'est effectivement pas un bon critère pour décrire la relaxation d'un petit groupe de molécules.

Différentes équations ont été proposées pour exprimer un temps de relaxation microscopique τ_m ; elles conduisent à des valeurs différentes du rapport $\frac{\tau}{\tau_m}$, pour un même solvant et une même température.

MOZUNDER (74) considère le déplacement de la charge dans les milieux liquides et la variation de la constante diélectrique statique en fonction du temps. Le temps de relaxation microscopique τ_m est défini par $\tau \frac{Dst}{Dop}$ d'où $\frac{\tau}{\tau_m} = 100$ pour l'eau à température ambiante. R. SCHILLER (71) donne un temps théorique de solvatation dans l'eau de l'ordre de 3.10^{-13} sec, c'est-à-dire que la solvatation et la thermalisation seraient des phénomènes simultanés.

WEBSTER (75) relève deux équations permettant l'évaluation de τ_m

$$\tau = \frac{Dst+2}{Dop+2}\tau_m \quad \text{d'où} \quad \frac{\tau}{\tau_m} = 21$$

ou bien

$$\tau = \frac{2Dst+Dop}{Dst+2Dop}\tau_m \quad \text{d'où} \quad \frac{\tau}{\tau_m} \simeq 1,9$$

toujours pour l'eau à température ambiante.

Une seconde difficulté réside dans le fait que le temps de relaxation τ dépend naturellement du type de mouvement moléculaire en cause ; pour les alcools aliphatiques en phase liquide (76), 3 temps de relaxation ont été mesurés, ce qui complique l'évaluation de τ : τ_1 de l'ordre de 1 à 22.10^{-10} sec, relié à la rupture des liaisons hydrogène

$\tau_2 \simeq 1.7 - 5.10^{-11}$ sec , associé à la rotation des molécules libres

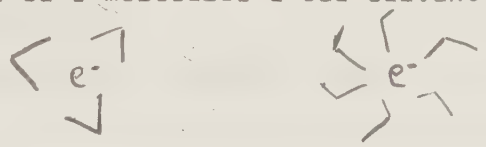
$\tau_3 \simeq 1.7 - 4.10^{-12}$ sec correspondant à la relaxation rotationnelle des groupements O H .

On remarque que ces divers temps de relaxation varient d'un facteur 100.

Mais qu'en est-il en milieu rigide ?

Dans le cas de la glace ou des alcools vitreux, la structure des pièges est relativement mieux connue que dans le cas des hydrocarbures aliphatiques.

Des expériences récentes de RPE (77) faites sur la glace montrent que l'électron piégé est en interaction avec 6 protons c'est-à-dire 3 ou 6 molécules d'eau suivant la disposition suivante :



Par deutération des groupements hydroxyles de ces matrices, on assiste à un rétrécissement de la largeur du signal de RPE, ce qui confirme que les groupements OH sont dirigés vers l'électron piégé (78) et constituent les parois du piège.

Il est donc vraisemblable que l'électron interagit avec un nombre relativement petit de molécules environnantes, et en tout cas, les phénomènes de réorientation rapides liés au piégeage de l'électron ne peuvent concerner qu'un petit nombre de molécules.

MAGAT (33) dans le cas des matrices vitreuses polaires considère que les pièges préexistants sont constitués par des sites dus à une orientation favorable des dipôles;si leur direction est opposée, il y aura répulsion, ce qui entrainera une augmentation de la distance intermoléculaire avec formation d'une cavité dans laquelle pourra se piéger l'électron.

On peut considérer qu'en milieu rigide alcoolique, la probabilité de rupture des liaisons hydrogène ou de rotation des molécules libres est nulle et qu'en conséquence le temps de quelques micro-secondes observé au cours des expériences de radiolyse pulsée correspond au temps de réorientation des dipôles OH qui constituent la paroi du piège lui-même , réorientation induite par le champ électromagnétique de l 'électron.

A part celle de NILLSON (79) aucune tentative de détermination de τ_m en milieu rigide n'a été faite. A partir de ses résultats, nous voyons que τ_m est moins affecté par la température que τ.

	τ_m glace	τ(glace)
-10°C	$1,2\ 10^{-3}$ µsec	70 µsec
-40°C	$3,6\ 10^{-3}$ µsec	1m sec.

L'importance des groupements terminaux des molécules de solvants semble être confirmée par les expériences de SHIDA en phase solide (80) et de KENNEY-WALLACE (81) en milieu liquide que nous évoquerons page 45 . SHIDA dans le cas des alcools linéaires solides observe à côté de l'absorption visible une faible absorption IR, absente pour le méthanol et l'éthanol qui devient de plus en plus importante à mesure que la chaîne hydrocarbonée s'allonge ; pour cet auteur, l'absorption visible correspondrait au piègeage des électrons au voisinage des groupements hydroxyles, l'absorption IR à leur piégeage au voisinage des groupements hydrocarbonés. Cette observation n'est pas en contradiction avec les résultats obtenus par WILLARD & Coll. (82) dans les solvants mixtes (alcool-hydrocarbure)

à 77 K. Ces auteurs montrent qu'à une concentration de 5.10^{-3}M l^{-1} de n-propanol dans le 3-MP les deux bandes d'absorption des électrons piégés caractéristiques de chaque composant coexistent déjà .

Dans le cas des matrices non-polaires, les défauts préexistants ne peuvent être que des cavités interstitielles liées à l'absence d'ordre de la structure vitreuse.

Les résultats de RPE montrent que dans ce cas l'interaction électron-proton des molécules solvant est faible ; en effet, la largeur du signal de RPE est de l'ordre de 3 gauss dans ces milieux, alors qu'elle peut atteindre 10 à 15 gauss dans des matrices contenant un groupement OH (83) .

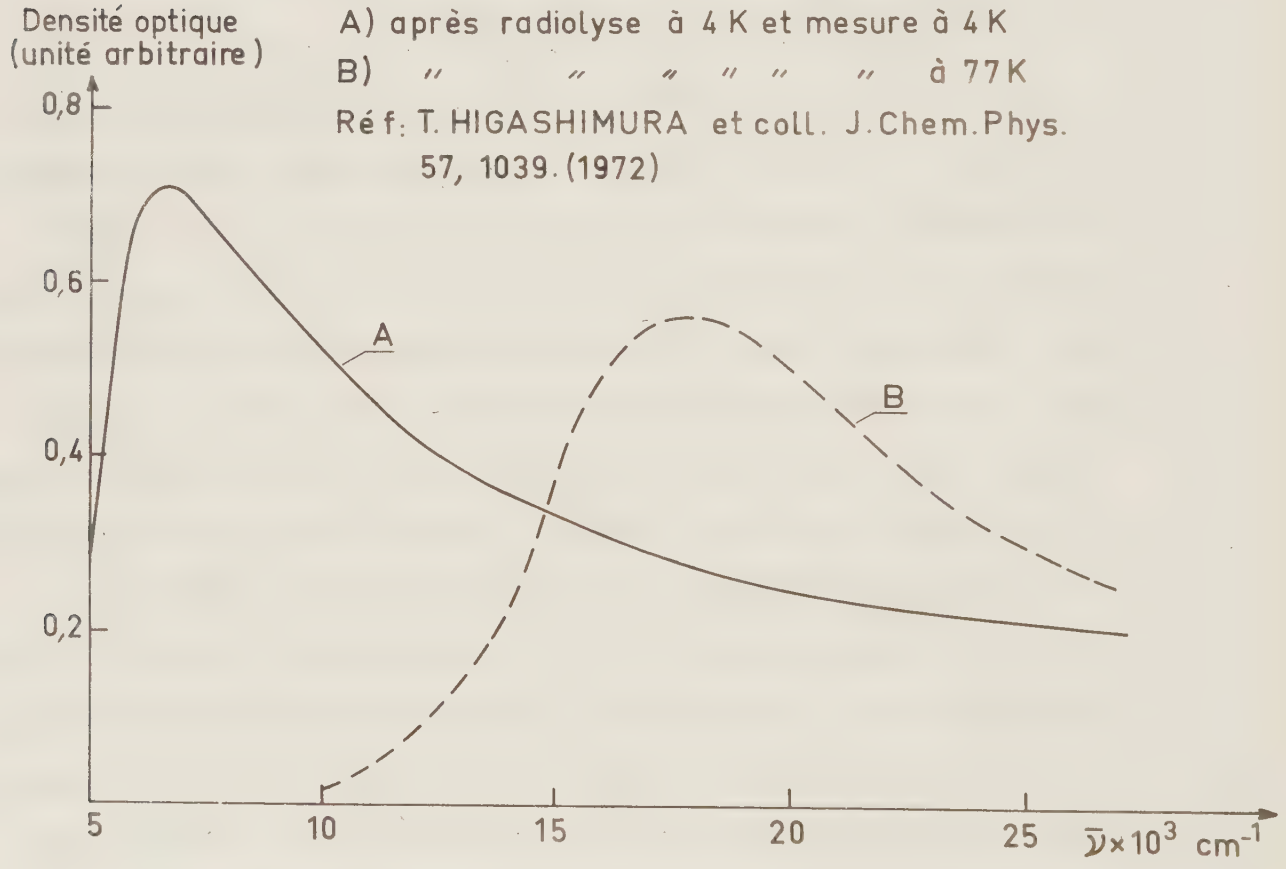
Enfin les modifications spectrales observées à 77 K après radiolyse pulsée de paraffines indiquent que 35 nanosecondes après la fin de l'impulsion, la bande d'absorption des électrons piégés, quoique large, présente un maximum d'absorption et que ce dernier se trouve déplacé de 250nm vers le rouge par rapport au spectre final qui n'est atteint qu'au bout de 300 secondes environ. On peut penser que pour des temps inférieurs à 10^{-9} seconde , il existerait également pour ce type de matrices une absorption continue sans structure située dans l'infrarouge (vers 2500 à 3000 nm). En effet, les temps de corrélation des groupements méthyles sont souvent inférieurs au temps de relaxation des groupements OH et il faudrait, par analogie avec les milieux polaires, considérer un temps de corrélation microscopique.

On peut donc envisager que 35nsec après la fin de l'impulsion les groupements méthyles terminaux ont déjà pu se réorienter sous l'influence du champ électromagnétique de l'électron, mais il reste néanmoins à expliquer pourquoi, dans ces milieux, l'évolution isothermique du spectre d'absorption de l'électron piégé s'échelonne sur des temps de plusieurs secondes.

b) Evolution du spectre d'absorption entre 4 et 77 K

De nombreux auteurs (84,85), expérimentant à la température de l'hélium liquide, ont constaté que le maximum d'absorption des électrons piégés dans des verres polaires (alcools en particulier) ne se situait plus dans le visible mais dans l'IR ; ils ont établi un rapprochement entre cette bande et l'absorption IR, observée à 77 K après radiolyse pulsée de ces mêmes solvants. Le réchauffement à 77 K d'un verre d'EtOH fait disparaitre l'absorption IR qui n'est pas régénérée par une nouvelle trempe à 4K (figure 4)

Fig.4 Evolution du spectre d'absorption de l'électron piégé dans l'éthanol vitreux:
A) après radiolyse à 4 K et mesure à 4 K
B) " " " " " " à 77 K
Réf: T. HIGASHIMURA et coll. J.Chem.Phys. 57, 1039.(1972)



Ces observations prouvent donc que le changement de configuration des pièges induit par l'élévation de température est irréversible. Si, de surcroit, on procède rapidement au réchauffement de l'échantillon, la concentration des e^-_p, déterminée par des mesures de RPE à 4 et 77 K reste constante à 10% près (86).

Ces résultats expérimentaux traduisent à la fois

- une distribution en profondeur des pièges préexistants confirmée par les expériences de blanchiment optique à 4 K (λ_B=1700nm) qui ne fait disparaitre que l'absorption IR, le domaine visible du spectre restant inchangé(84).

- une possibilité de changement de conformation des molécules de solvant à basse température. A 4 K les électrons sont piégés dans des cavités peu profondes, dont les molécules ou certains de leurs groupements fonctionnels se réorientent à température plus élevée.

Dans les mêmes conditions d'irradiation et de traitement thermique, un déplacement plus faible de l'Emax des électrons piégés à été également signalé, dans des verres d'hydrocarbures (3MP, MCH) (87).

En conclusion, nous pouvons dire que les résultats acquis ces cinq dernières années permettent de raffiner l'image des pièges physiques. Leur évolution isotherme en fonction du temps montre que le piégeage ou la solvatation procède en deux étapes :

1° La localisation des électrons thermalisés ou épithermiques dans des défauts préexistants à l'irradiation.

2° La réponse des molécules environnantes au champ électromagnétique du photoélectron. Cette réponse s'effectue toujours dans des temps inférieurs au temps de relaxation diélectrique (de 10^{-9} à 10^{-6} sec)selon le milieu où le photoélectron se trouve éjecté.

C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous ne réserverons plus le terme d'électron "solvaté" ou d'électron "piégé" aux électrons stabilisés respectivement en phase liquide ou solide.

Nous adopterons la terminologie suivante, proposée par HIGASHIMURA(85) qui nous parait mieux décrire le sort de l'électron photoéjecté en milieu solide comme en milieu liquide. Nous parlerons

- d'électron "quasi-libre" pour désigner les électrons qui interagissent faiblement avec le solvant ; ils présentent une mobilité $\mu_e \geqslant 10^2 cm^2\ V^{-1} sec^{-1}$

- d'électron "présolvaté" ou "piégé" pour caractériser les électrons localisés dans les piéges peu profonds, non relaxés, et présentant une absorption dans l'infrarouge . Leur durée de vie est liée au solvant et à la température.

- d'électron "solvaté" pour désigner les électrons à plus grande durée de vie, stabilisés dans les cavités plus profondes, qui se sont réorganisées sous l'influence du champ électromagnétique de l'électron piégé.

Dans le paragraphe suivant, nous examinerons brièvement dans quelle mesure les propriétés optiques de l'électron solvaté sont modifiées par le milieu et la température.

C) PROPRIETES OPTIQUES DES ELECTRONS SOLVATES

Les électrons solvatés sont caractérisés par un spectre d'absorption sans structure, large, asymétrique et présentant une chute rapide vers les faibles énergies. Cette observation est valable en phase liquide comme en phase solide.

Le tableau VII, que nous avons limité aux solvants les plus couramment utilisés, montre l'influence de la température et de la polarité sur la position spectrale du maximum d'absorption (Emax) et sur la largeur de la bande à mi-hauteur (W1/2).

TABLEAU VII

Influence de la température et de la polarité de la matrice sur la position spectrale du maximum d'absorption (Emax) et sur la largeur à mi-hauteur (W1/2)de l'électron solvaté.

Matrice	Dst à 298K a)	Emax(eV) 298K	W1/2(eV) 298K	Emax(eV) 77K	W1/2(eV) 77K
Eau	78	1,71 b	0,92 b	1,9 g	0,71 g
DMSO	48	⩽0,82 k			
Glycérol	43	2,36 b	1,5 b	2,50 m	
Ethylèneglycol	38	2,14 b	1,35 b	2,41 m	
Méthanol	32,6	1,98 b	1,29 b	2,38 h	0,73 h
Ethanol	24,3	1,75 b	1,55 b	2,3	0,78 h
n-propanol	20	1,6 c		2,29 h	0,98 h
n-butanol	17,51	1,82 l	1,5 l	2,20 h	1,16 h
NH3	16	0,70			
n-pentanol	13,9	1,90 l	1,4 l	2,15 h	1,05 h
MTHF	6,24			1,03 i	
éther éthylique	4,3	0,59 d		0,9 m	
Triéthylamine	2,42			0,75 j	
Propane(e :à 188K)	1,65	⩽0,62			
3M Pentane	2			0,77	0,51 n
3M Hexane	2			0,77	0,67 n
MCH	2 f	⩽0,77		0,77	

Réf : a(88) ,b(89),c(90),d(91),e(92), f(93), g(94), h(95), i(53) j(96), k(97), l(98), m(82), n(54)

1) Effet de la température

L'examen de ce tableau indique qu'un abaissement de la température a pour effet de déplacer le maximum d'absorption vers le bleu.

Pour l'eau, seul milieu pour lequel une étude systématique a été entreprise en fonction de la température, ce déplacement est continu et $\frac{dE}{dT}$ est de l'ordre de 3.10^{-3}eV pour la phase liquide (64,66) et de $1,2.10^{-3}$eV pour la phase solide (64).

Le comportement de W1/2 en fonction de la température est différent. Pour une même phase, la largeur à mi-hauteur reste constante dans la limite des erreurs expérimentales, comme l'ont observé ARAI et SAUER(89) pour l'électron solvaté dans différents alcools liquides entre 298 et 195K, et HART(99) pour l'électron aqueux entre 269 et 363K.

Par contre W1/2 est sensible à l'état de condensation-liquide ou solide- du milieu , comme l'atteste le tableau VII.

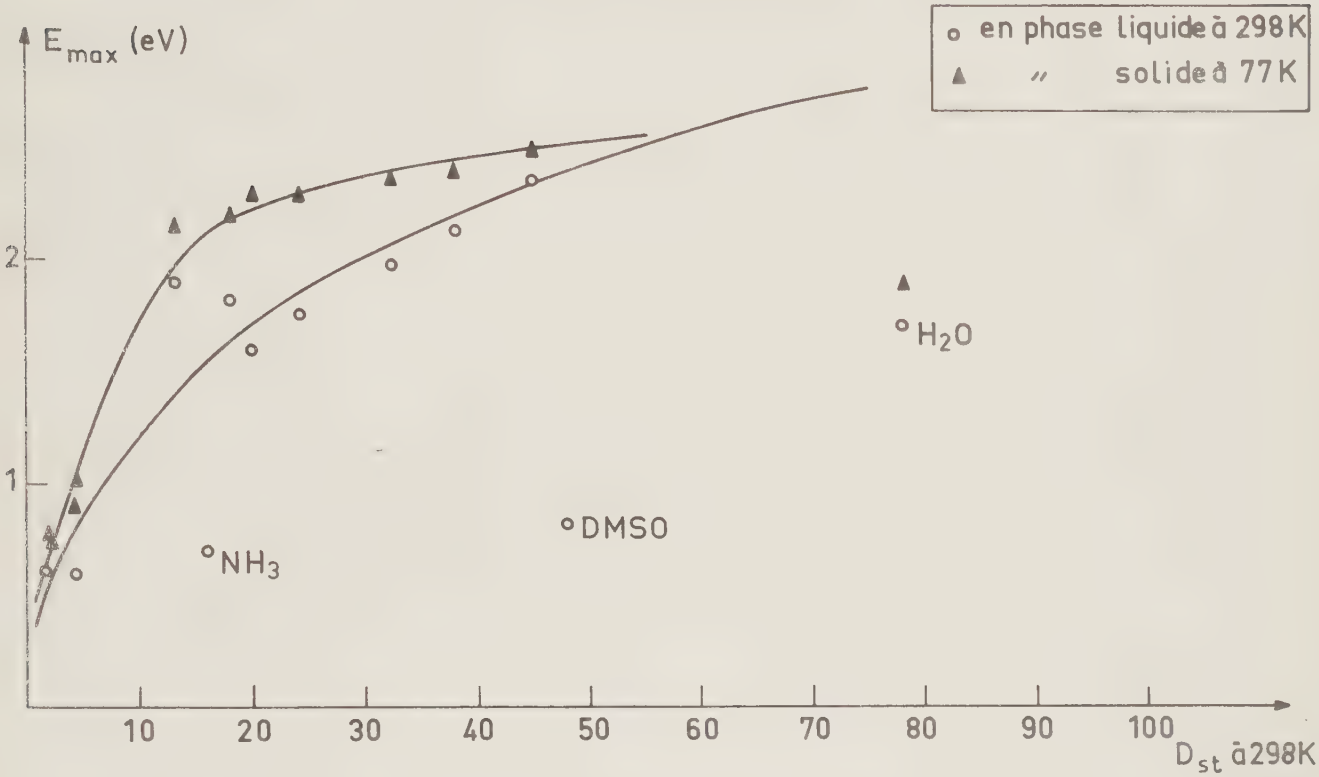
2) Effet de la polarité

En première approximation, le tableau VII indique également que pour une même température, la bande d'absorption de l'électron solvaté se déplace du visible à l'infrarouge selon que le solvant est plus ou moins polaire.

Certains auteurs (82) ont tenté d'établir une corrélation entre la position du maximum d'absorption et la constante diélectrique statique à 298K (D_{st}). L'examen de la figure 5 nous montre que si l'accord est satisfaisant pour un certain nombre d'entre eux (en particulier pour les alcools primaires C_1 à C_5), il faut cependant

relever trois exceptions NH_3, DMSO et l'eau liquide.

Fig.5-Variation du maximum d'absorption (E_{max}) des électrons solvatés en fonction de D_{st} à 298 K. (Références du tableau VII)

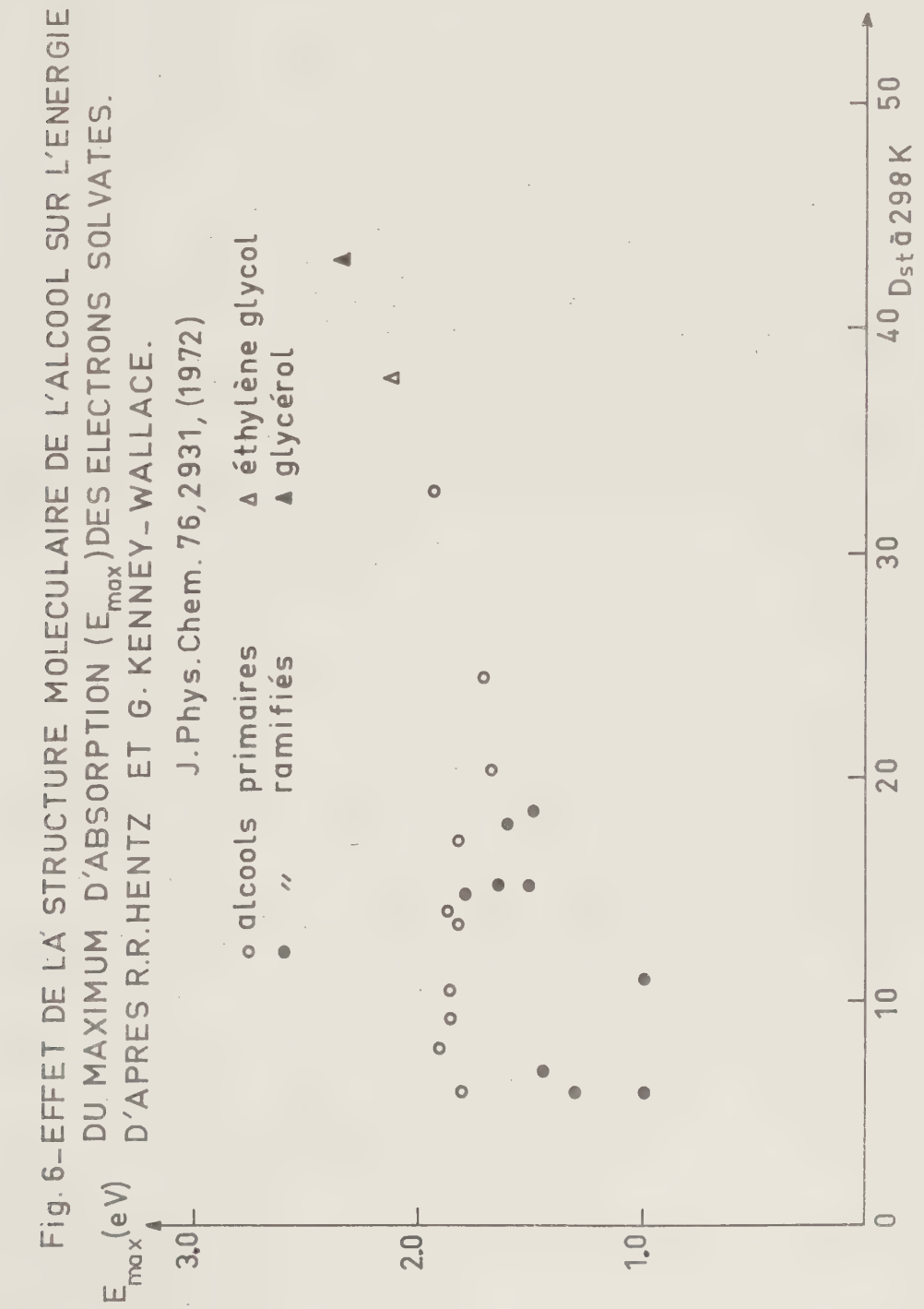


Pour les électrons solvatés en phase solide, il faut de plus remarquer que la valeur de la constante diélectrique est presque identique pour toutes les matrices ($3 < D_{st} < 2$) . De ce fait, la valeur de D_{st} ne peut rendre compte des variations de Emax observées expérimentalement.

Enfin, dans le cas de mélanges de solvants (polaires et non polaires) , on (82) a relevé -selon la composition du mélange - un ou deux maximums d'absorption, chacun caractéristique de l'électron solvaté dans chaque composant pur. Ces expériences montrent une solvatation préférentielle de l'électron par le solvant polaire et imposent une définition plus microscopique du milieu.

3) Effet de la structure moléculaire du solvant

Les résultats récents de KENNEY-WALLACE(81) et coll. qui observent que pour une même constante diélectrique statique, la valeur de Emax est d'autant plus faible que l'alcool est branché, témoignent de l'importance des interactions à l'échelle moléculaire (figure 6).



Différents modèles théoriques ont été élaborés pour traduire principalement les propriétés optiques des électrons solvatés.

Parmi les plus récents, le modèle du semi-continuum (SC) tient compte des interactions à courte distance entre l'électron et les molécules composant la première couche de solvatation et considère le reste du milieu comme un diélectrique continu. Cette théorie développée par JORTNER et KESTNER (100), puis par KEVAN et coll.(101) semble avoir donné le meilleur accord avec l'expérience ; cependant, elle présente quelques faiblesses : par exemple , elle ne peut traduire quantitativement le phénomène de la solvatation dans les mélanges binaires, et elle ne rend pas compte de la largeur expérimentale et de l'asymétrie de la bande d'absorption de l'électron solvaté.

Nous verrons au chapitre IV comment les expériences de photoblanchiment permettent de préciser l'origine de la largeur $W_{1/2}$ de la bande d'absorption de l'électron solvaté.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1er

Généralités.

1 G.N.LEWIS,D.LIPKIN
JACS 64,2801,1942.

2 K.D. CADOGAN,A.C. ALBRECHT
J.Chem.Phys. 43,2550, 1965.

3 J. JOUSSOT-DUBIEN, R.LESCLAUX
C.R. Ac.Sciences, 258,4260,1964.

4 K.D. CADOGAN, A.C. ALBRECHT
J.Phys. Chem.72 , 929, 1968.

5 J. JOUSSOT-DUBIEN, R. LESCLAUX
J. Chimie Phys. 61, 1631, 1964.

6 F. PERRIN
Ann.Physique , 12, 169, 1929.

7 A. JABLONSKI
Z. Physik, 94, 38, 1935.

8 P.F. JONES, S. SIEGEL
Chem.Phys. Letters,2,486,1968.

9 B. STEVENS,M.F. THOMAZ
Chem.Phys. Letters,1,549,1968.

10 P.F. JONES, S.SIEGEL
J.Chem.Phys. 50, 1134, 1969.

11 W. SIEBRAND
J.Chem.Phys. 47, 2411, 1967.

12 H. LINSCHITZ, M.G. BERRY, D. SCHWEITZER
JACS 76, 5833, 1954.

13 B. BROCKLEHURST, W.A. GIBBONS,F.T.LANG,G.PORTER,M.I.SAVADATTI
Trans. Faraday,Soc. 62, 1793, 1966.

14 A.C.ALBRECHT
Acc. of Chem.Res. 3, 238, 1970.

15 L.E. LYONS
J.Chem. Soc. 5001, 1957.

16 J. JOUSSOT-DUBIEN, R. LESCLAUX
C.R. Ac.Sciences 263, 1177,1963.

18 B.RAZ,J. JORTNER
Chem.Phys.Letters,4,155,1969.

19 S.S. TAKEDA,N.E. HOUSER,R.C. JARNAGIN
J.Chem.Phys.54,3195,1971.

20 R.A. HOLROYD
J.Chem.Phys. 57, 3007, 1972.

21 R.A. HOLROYD,R.L. RUSSEL
J.Phys.Chem. 78, 2128, 1974.

22 L.E. LYONS
Proc.Of Chem.Soc. 71, 1962.

23 R. VOLTZ, C. FUCHS,F. HEISEL
J.Phys.Chem. 76, 3867, 1972.

24 N.F. MOTT, M.J. LITTLETON
T F S , 34, 485, 1938.

25 W.B. FOWLER
Phys. Rev. 151, 657, 1966.

26 L.I. GROSWEINER, M.S. MATHESON
J.Chem.Phys. 22, 1514, 1954.

27 H. TSUBOMURA, T. CHIYODA, Y. NAKATO
Bull. of Chem.Soc. of Jap. 47, 3001, 1974.

28 B. RAZ, J. JORTNER
Proc. Roy.Soc. A, 317, 113, 1970.

29 J. LEKNER
Phys.Rev. 158, 130, 1967.

30 B. KATZ et coll.
J.Chem.Phys. 50, 5195, 1969.

31 C. CHACHATY, D. SCHOEMAKER, R. BENSASSON
Photochem. and Photobiology, 12, 317, 1970.

32 M.C. PERAUDEAU
Thèse 3ème cycle Orsay, 1970.

33 F. KIEFFER,M.MAGAT
Actions Chimiques et Biologiques des Radiations
14ème Série (1970).

34 A.C. ALBRECHT, W.M. Mc CLAIN
J.Chem.Phys. 44, 1594, 1966.

35 D.M. BROWN, F.S. DAINTON
Radiation Res. Rev. 1, 241, 1968.

36 L. KEVAN
Radiation Chemistry of Aqueous Systems
G. STEIN
Ed. Wiley Interscience New York 1968.

37 R.F.C.CLARIDGE,W.E.WILLARD
JACS 87, 4992, 1965.

38 J.T. RICHARD, J.K. THOMAS
J.Chem.Phys. 53, 218, 1970.

39 T. SASAKI, S. OHNO, K. KAWATSURA
Chem.Lett. 91, 1972.

40 C. CHACHATY
J.Chim.Phys. 64, 614, 1967.

41 T. SHIDA
J.Phys.Chem. 74, 3055, 1970.

42 F.S. DAINTON, G.A. SALMON, U.F. ZUCKER
Proc.Roy.Soc. A320, 1 , 1970.

43 K.S. BAGDASARYAN
High Energy Chem. 5, 121, 1971.

44 D.R. SMITH, J.J.PIERONI
Can.J.Chem. 43, 2141, 1965.

45 M.R. RONAYNE, J.P. GUARINO,W.H. HAMILL
JACS 84, 4230, 1962.

46 D.P. LIN, L. KEVAN
J.Chem.Phys. 55, 2629, 1971.

47 J.LIN , K. TSUJI, F. WILLIAMS
JACS 90, 2766, 1968.

48 T. KIMURA et coll.
Bull.Chem.Soc. Japan , 43, 3090, 1970.

49 J.E. WILLARD et coll.
J.Chem. Phys. 47, 286, 1969.

50 M. SHIROM, J.E. WILLARD
J. Phys. Chem. 72, 1702, 1968.

51 A.C. LING, J.E. WILLARD
J. Phys.Chem. 72, 3349, 1968.

52 J. TEPLY, I. JANOVSKY
Int. J. Rad. Phys.Chem. 1, 119, 1969.

53 P.J. DYNE, O.A. MILLER
Can. J. Chem. 43, 2696, 1965.

54 L. KEVAN
Adv. In Chemistry Series ,4, 181, 1974.

55 A. HABERSBERGEROVA, Lj. JOSIMOVIC,J. TEPLY
Tran. Far. Soc. 66, 669, 1970.

56 L.KEVAN, J. ZIMBRICK
JACS 89, 2483, 1967.

57 A. EKSTROM, R. SUENRAM, J.E. WILLARD
J. Phys.Chem. 74, 1888, 1970.

58 [illegible]
Fundamental Processes in Radiation Chemistry 1968.

59 [illegible]. HARRIL
Radical Ions Interscience J.Wiley and Sons New York 1968

60 J.N. [illegible]LER
J.Chem.Phys. 56, 5173, 1972.

61 S. FUJII, J.E. WILLARD
J.Phys.Chem. 74, 4313, 1970.

62 J. BULLOT, A. DEROULEDE, F. KIEFFER
J.Chimie Phys. 63, 150, 1966.

63 G.V. BUXTON, F.C.R. CATTELL, F.S. DAINTON
T F S 67, 687, 1971.

64 I.A. TAUB, K. EIBEN
J.Chem.Phys. 49, 2499, 1968.

65 R.R. HENTZ, FARHATAZIZ, E.M. HANSEN
J.Chem.Phys. 55, 4974, 1971.

66 M.G. ROBINSON, K.N. JHA, G.R. FREEMAN
J.Chem.Phys. 55, 4933, 1971.

67 M. SUGISAKI, H. SUGA, S. SEKI
Bull.Chem.Soc. of Japan, 41, 2591, 1968.

68 L.KEVAN
J.Chem.Phys. 56, 838, 1972.

69 N.V. KLASSEN,H.A. GILLIS, G.G. TEATHER
J.Phys.Chem. 76, 3847, 1972.

70 J.H. BAXENDALE, P. WARDMAN
Nature 230, 449, 1971.

71 R. SCHILLER
Nature 217, 1141, 1968.

72 P.M. RENTZEPIS, R.P. JONES, J. JORTNER
Chem.Phys. Letters 15, 480, 1972.

73 P. DEBYE
Polar Molecules 1929.

74 A. MOZUMDER
J. Chem.Phys. 50, 3153, 1969.

75 B.C. WEBSTER, G. HOWAT
Rad. Res. Rev. 4, 259, 1972.

76 S.K. GARG, P.C. SMYTH
J. Phys. Chem. 69, 1294, 1965.

77 L.KEVAN
Résultats non publiés.

78 D.R. SMITH, J.J.PIERONI
CAN J. Chem. 45, 2723, 1967.

79 G. WILLSON
J. Chem. Phys. 56, 3427, 1972.

80 T. SHIDA, S. IWATA, T. WATANABE
J. Phys.Chem. 76, 3683, 1972.

81 G. KENNEY-WALLACE, R.R. HENTZ
J. Phys.Chem. 76, 2931, 1972.

82 A. EKSTROM, J.E. WILLARD
J. Phys.Chem. 72, 4599, 1968.

83 H. YOSHIDA, T. HIGASHIMURA
Can.J. Chem. 48, 504, 1970.

84 H. HASE, M. NODA, T. HIGASHIMURA
J.Chem. Phys. 54, 2975, 1971.

85 A. NAMIKI, M. NODA, T. HIGASHIMURA
Chem.Phys. Letters 23, 402, 1973.

86 H. HASE, T. WARASHINA, M.NODA, A. NAMIKI, T. NIHASHIMURA
J.Chem.Phys. 57, 1039, 1972.

87 H.HASE, T. HIGASHIMURA, M. OGASAWARA
Chem.Phys.Letters 16, 214, 1972.

88 J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER
Organic Solvents 3ème Ed. Wiley Interscience

89 S. ARAI, M.C. SAUER
J.Chem.Phys. 44, 2297, 1966.

90 M.C. SAUER, S. ARAI, L.M. DORFMAN
J.Chem.Phys. 42, 708, 1965.

91 G.R. FREEMAN
J.Phys.Chem. 77, 7, 1973.

92 H.A. GILLIS, N.V. KLASSEN, G.G.TEATHER, K.H.LOKAN
Chem.Phys. Letters 10, 481, 1971.

93 J.H. BAXENDALE, C. BELL, P. WARDMAN
Chem.Phys.Letters 12, 347, 1971.

94 K.KAWABATA
J.Chem.Phys. 55, 3672, 1971.

95 J. TEPLY et coll.
T F S 66, 656, 1970.

96 S. NODA, K. FUEKI, Z. KURI
Chem.Phys.Letters 8, 407, 1971.

97 D.C. WALKER,H.A. GILLIS, N.V.KLASSEN
Chem.Phys. Letters 10, 636, 1971.

98 R. HENTZ, G.A. KENNEY-WALLACE
J.Phys.Chem. 78, 514, 1974.

99 E.J. HART, K.H. SCHMIDT, B.D. MICHAEL
J.Phys.Chem. 75, 2798, 1971.

100 D.A. COPELAND, N.R. KESTNER, J.JORTNER
J.Chem.Phys. 53, 1189, 1970.

101 K. FUEKI, D.F. FENG, L. KEVAN
JACS 95, 1398, 1973.

C H A P I T R E II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- CHOIX ET PURIFICATION DES PRODUITS

A) Les solutés.

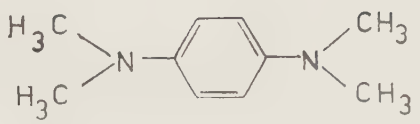
Nous avons essentiellement utilisé comme solutés des amines aromatiques qui ont l'avantage de présenter les caractéristiques suivantes :

1°) un premier potentiel d'ionisation assez bas, de l'ordre de 6 à 7 eV en phase gazeuse.

2°) une grande facilité d'oxydation par voie chimique et des monocations stables, présentant un coefficient d'extinction élevé dans le visible (de l'ordre de 1 à 2. 10^4 $lM^{-1}cm^{-1}$).

3°) un rendement de conversion intersystème $S_1 \rightsquigarrow T_1$ élevé (Tableau 1).

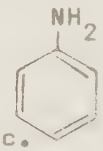
- La Tétraméthyl N-N'' paraphénylène diamine ou TMPD

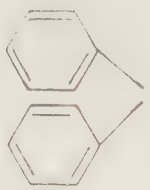


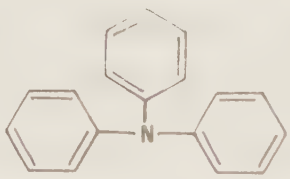
Pour obtenir l'amine, on libère la base de son dichlorhydrate (Eastman Kodak) par neutralisation à l'aide d'une solution de soude à 10%. La TMPD, filtrée et séchée, est ensuite purifiée par sublimation : on obtient des paillettes transparentes, dont on a contrôlé le point de fusion (PF=51°C).

- la N-N" diphényl paraphénylène diamine (DPPD)

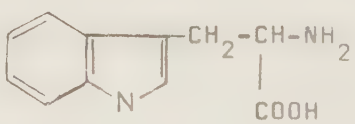
est purifiée par fusion de zone.

- L'aniline Fluka  était purifiée par distillation sous vide et sur poudre de zinc.

- La diphénylamine  a été purifiée par recristallisation fractionnée dans le méthanol (PF=54°C)

- La triphénylamine  était un produit purifié par fusion de zone (PF=127°C)

- Le L-tryptophane ou acide α-amino β-indolyl propionique était un produit MERCK



Certaines des propriétés photophysiques des différents solutés sont rassemblées dans le Tableau I.

Tableau I

Caractéristiques des différents solutés utilisés .

Soluté	Maxima d'absorption (nm) à 298 K	Coefficients d'extinction ε l M-1 cm^{-1} à 298 K	Rendement de conversion inter-système $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ou φ ISC	Energie du premier niveau triplet E_{T_1} en eV	Durée de vie de phosphorescence τ_p sec à 77 K	Potentiel d'ionisation en phase gazeuse Ig eV
TMPD	262 (éthanol) 318 (")	15.10^3 $1,9 . 10^3$	0,96 (a)	2,8 (c)	2,4 (d)	6,47(j) 6,75 (k) 6,18 (g)
DPPD	307 (")	24.10^3				
Aniline	235 (") 285 (")	$7,9\ 10^3$ $1,8\ 10^3$		3,32 (c)	4,7 (e)	7,70-7,69 (c)
Diphénylamine	286 (")	$24.\ 10^3$	0,38 (b)	3,12 (c)	2,0 (f)	7,25 (c)
Triphénylamine	297 (")	$19.\ 10^3$	0,88 (b)	3,04 (c)	0,9 (f)	6,86 (c)
L-Tryptophane	280 (eau)	$6,3\ 10^3$		3 (h)	6,7 (h)	7,8 (h) 8,43 (i)

a : réf.1 - mesuré à 300K dans le benzène ; b : réf. 2 - mesuré à 300K dans le benzène ; c- à partir d'un tableau de la réf. 3 ; d: réf. 4 dans le 3MP ; e : réf. 5- dans le benzène ; f: réf. 6 - dans E P A ; g: réf.7 - ; h: réf.8 - dans éthylène glycol/H_2O ; i : réf. 9; j : réf. 13 ; k : réf. 14.

B) Les matrices

Le choix d'une matrice dépend du rayonnement utilisé pour l'excitation du soluté, de sa viscosité en fonction de la température et de la méthode retenue pour l'analyse des espèces formées .

Dans nos expériences, le solvant devait répondre aux impératifs suivants :

1) Etre inerte chimiquement vis à vis du soluté étudié.

2) Etre transparent à la lumière excitatrice ($250 < \lambda < 600nm$) afin d'éviter sa photolyse directe.

3) Etre suffisamment rigide à 77 K pour permettre la stabilisation des espèces primaires formées.

4) Etre optiquement parfait dans le cas où les espèces produites étaient identifiées par spectroscopie d'absorption optique.

Afin de disposer d'une gamme de polarités aussi large que possible notre choix s'est fixé sur les alcools, les éthers, et quelques hydrocarbures aliphatiques saturés.

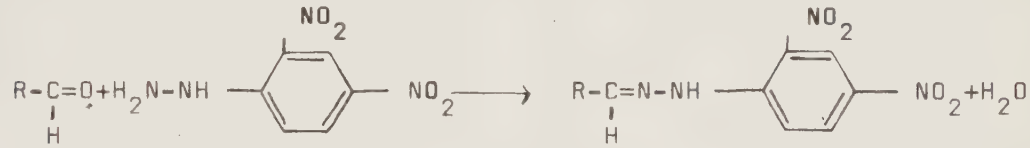
Les méthodes de purification mises en œuvre ont été différentes selon le type de solvant utilisé mais, dans tous les cas, la pureté a été contrôlée par spectroscopie optique d'absorption et d'émission et, dans la mesure du possible, par chromatographie en phase gazeuse.

Seules ont été conservées les fractions présentant à la fois une absorption optique et une luminescence négligeables dans le domaine de longueurs d'onde utilisé.

- Les alcools

  - primaires et linéaires (C1 à C8)
  - secondaires (C 3)
  - tertiaires (C 4: t-Bu OH)

Tous les alcools, à l'exception du t-butanol ont été purifiés par bi-distillation : tout d'abord en présence de 2,4-dinitrophénylhydrazine afin d'éliminer les aldéhydes selon la réaction



ensuite sur un mélange magnésium iode afin de les déshydrater, selon la méthode de LUND & BJERRUM.

- Les éthers (2-méthyltétrahydrofuranne (MTHF), éther éthylique)

Seul le MTHF contenait de l'hydroquinone comme stabilisant et il a été neutralisé plusieurs fois par une solution de soude. Après sèchage sur chlorure de calcium, nous avons pris soin de détruire les peroxydes contenus dans les deux éthers par chauffage à reflux du solvant sur du chlorure staneux.

Enfin, nous avons procédé à leur distillation sur fils de sodium et sous atmosphère inerte.

- Les hydrocarbures

Tous les hydrocarbures aliphatiques ont été purifiés par passage sur une colonne d'alumine et de silice activées.

Le tétraméthylsilane (TMSi) Fluka et le néopentane Philips, de qualité purissime, ont été utilisés sans purification.

Les caractéristiques des différents solvants sont consignées dans le Tableau II.

TABLEAU II

Caractéristiques des différents solvants

Solvant	Densité 298K (a) ρ_o	Constante diélectrique statique 298K Dst (a)	Moment dipolaire μ D Debye (a)	Polarisabilité α $(Å)^3$ (b)	Phase à 77K
Méthanol	0,786	32,63	1,66	3,24	+5% H_2O vitreuse
Ethanol	0,785	24,30	1,68	5,1	vitreuse ou cristalline
n-PrOH	0,799	20	1,65	6,9	vitreuse
Iso-PrOH	0,781	19,92	1,66		
n-BuOH	0,802	17,51	1,68	8,9	vitreuse
t-BuOH	0,780	10,9	1,66	8,8	cristalline
n-Oct-OH	0,825	10,34	1,68	16	cristalline
Ethylène-glycol	1,106	37,7	2,28	5,7	
n-hexane	0,659	1,890	0,08	11,8	cristalline
n-Décane	0,726	1,991		19,5	"
2-Méthylbutane ou isopentane	0,614	1,843		9,9	"
2,4-Diméthylpentane	0,668	1,914	0	13,6	"
2,2-Diméthylbutane	0,646	1,873		11,8	"
Isooctane	0,686	1,940	0	15,8	"
Néopentane	0,585	1,801		10,1	"
TMSi	0,648	1,780		12,1	"
3-Méthylpentane	0,659	1,895		11,9	vitreuse
Méthylcyclohexane (MCH)	0,765	2,020	0	12,5	vitreux ou cristallin
MTHF	0,889	6,240		7,9	vitreux
Ether éthylique	0,707	4,335	1,15	8,8	vitreux ou cristalline

PREPARATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

Les solutions d'une concentration 10^{-3} à 10^{-4} mole litre^{-1} ont été dégazées par plusieurs cycles de congélation et de fusion jusqu'à atteindre une pression résiduelle de 5.10^{-4} mm de mercure.

La géométrie des échantillons était différente selon la technique d'analyse employée. Nous avons eu recours soit à des cellules en quartz d'un diamètre intérieur de 4 à 6 mm pour les études par spectroscopie d'absorption optique, soit à des cellules en cuivre dans le cas de la spectroscopie d'émission. Les échantillons de 0,5ml se présentaient dans ce dernier cas sous la forme de disques de 20mm de diamètre et d'environ 1mm d'épaisseur. Après dégazage, la cellule était ouverte sous azote liquide.

Il parait justifié de considérer que la congélation de ces solutions conduit à des solutions solides homogènes où le soluté est dispersé moléculairement au sein de la matrice dans la mesure où les spectres d'absorption électroniques correspondant aux transitions $S_0 \longrightarrow S_1$ sont identiques à ceux observés pour les solutions liquides correspondantes.

Dans le cas des matrices cristallines, il ne nous a pas été possible de relever les spectres d'absorption du soluté, du fait même de l'opacité de l'échantillon ; mais les spectres d'émission montrent une phosphorescence intense, ce qui semble exclure l'existence d'aggrégats cristallins auquel cas la phosphorescence serait éteinte par un processus d'annihilation triplet-triplet.

Dans le cas où les solvants peuvent se présenter à l'état solide soit sous une forme cristalline, soit sous une forme vitreuse ,

nous avons procédé à leur vitrification par refroidissement brutal de l'échantillon à 77 K (échantillon trempé) et nous avons obtenu leur cristallisation en faisant subir à l'échantillon un ou plusieurs cycles thermiques d'une amplitude de 20 à 40° au voisinage et en dessous de leur température de changement de phase (échantillon recuit).

L'examen des courbes de thermoluminescence (TL) enregistrées à la fin de nos expériences nous permettait de différencier les échantillons cristallins et les échantillons recuits. On sait en effet (11) , que la position des pics de thermoluminescence est liée aux températures de changement de phase et à la nature des mouvements moléculaires impliqués. Cette méthode d'analyse par rapport aux techniques plus directes, comme la calorimétrie par exemple, ne nécessitait aucun transfert de l'échantillon et était donc, dans nos conditions expérimentales, d'un emploi plus simple.

Le Tableau III donne les températuresdes pics de TL et de réorganisations de quelques solides.

TABLEAU III

Composé	Phase	Pics TL°K	T°K réorganisation du solide	Réf
Ethanol	vitreuse	103-107	110:début de cristallisation	11
	cristalline	82,113,143	113:recristallisation de zones vitreuses 143:mobilité moléculaire accrue au cours de la préfusion	11
MCH	vitreuse	90-95	Transition verre liquide surfondu	11
	cristalline	85-108-129 et 140	108-129 recristallisation de zones amorphes	11
			140:préfusion	11

III- LES SOURCES D'EXCITATION

Les irradiations γ ont été faites avec une source de Co^{60} de 3.000 curies. Le débit de dose était compris entre 8.10^3 et 10^4 rads/mn et les doses reçues par l'échantillon étaient de 10^5 à 4.10^5 rads selon les cas.

Nous remercions ici le laboratoire de Monsieur le Professeur MAGAT, qui nous a autorisé à l'utiliser.

Dans le cas d'irradiation par une lumière visible ou U.V. (effectuée soit dans un dewar de quartz, soit dans la cavité même du spectrophotomètre), nous nous sommes servis de lampes à vapeur de mercure HANOVIA ou OSRAM (moyenne et haute pression 500W) et de sources continues xenon OSRAM (450 et 2500 W).

Selon les cas, les longueurs d'onde étaient sélectionnées à l'aide de monochromateurs (à prisme : PHYSIQUE & INDUSTRIE ou à réseaux : BAUSCH-LOMB ou HUET) ou bien à l'aide de filtres.

Nous avons déterminé l'intensité lumineuse incidente de ces sources à l'aide d'une thermopile étalonnée (KIPP).

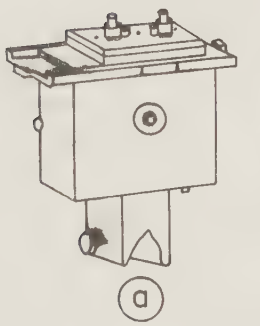
IV- LES TECHNIQUES D'ANALYSE

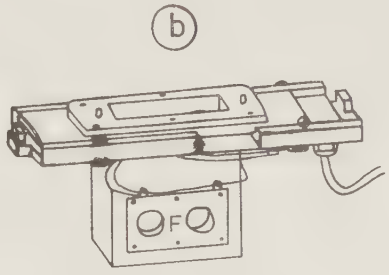
Pour caractériser les espèces créées par l'impact photonique, nous avons eu recours à deux techniques d'analyse.

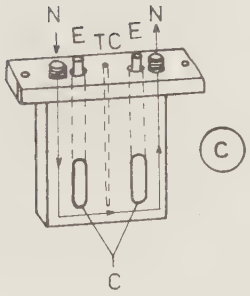
1°) La spectroscopie d'absorption optique

Les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre ZEISS PMQ II, équipé d'un dispositif commercial constitué de trois compartiments s'emboîtant parfaitement les uns dans les autres. (Figure 1). Il était prévu pour fonctionner à des températures supérieures à 100 K et avec un trajet optique de 1 cm (la solution

Fig.1 Compartiment de cuves basse température dans son ensemble (a), et détails (b, c).







a) Compartiment de cuves basse température dans son ensemble.

b) 2ème compartiment de cuves

F Fenêtres équipées de résistances chauffantes à leur périphérie.

c) Compartiment interne en cuivre.

C Cavité porte échantillon en cuivre.

E Echantillon

TC Thermocouple

N Entrée et sortie d'azote liquide.

à étudier était introduite à l'aide d'une seringue dans le compartiment interne fixe).

Afin de répondre à nos problèmes , à savoir des échantillons de faible trajet optique dans le cas de matrices très rigides et une température inférieure à 100 K , nous avons principalement modifié le compartiment interne du dispositif commercial. C' est un bloc de cuivre (Figure 1 C) percé de 4 fenêtres et refroidi par une circulation intérieure d'azote liquide. Les échantillons sont introduits verticalement dans deux cavités et maintenus dans des porte- cellules amovibles en cuivre d'épaisseur variable, ce qui nous permettait de varier le trajet optique de 3 à 6mm.

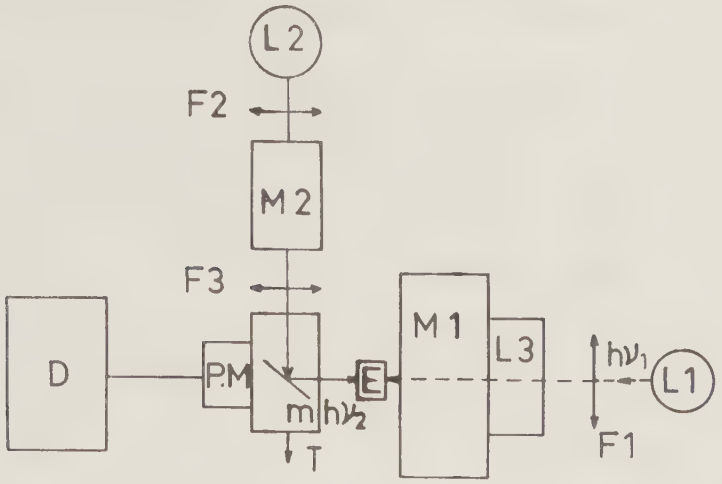
Un thermocouple cuivre-Constantan , logé au voisinage des échantillons, permet de contrôler la température au cours des mesures : elle était de 79 ± 1K.

Un boîtier en matière plastique isole le bloc de cuivre et est équipé de quatre doubles fenêtres de quartz. Des résistances chauffantes entourent chaque double fenêtre et évitent ainsi leur givrage (figure 1 B).

Enfin le boîtier et son bloc de cuivre coulissent sur un porte-cuves dont les rails sont lubrifiés au graphite. Cette translation perpendiculaire à l'axe du spectrophotomètre permet de présenter alternativement au faisceau d'analyse la cellule de référence et de l'échantillon .

La figure 2 schématise le montage utilisé au cours de nos expériences .

Fig. 2 - Montage utilisé pour les expériences de spectrophotométrie d'absorption optique à 79 K.



L1 - Lampe Hg "Osram" haute pression (λ_1 = 313nm)
L2 - Lampe Xe "Osram" XBO-450 ou 2500w
L3 - Lampe d'analyse escamotable (W ou H_2)
M1 - Monochromateur du spectrophotomètre (Zeiss)
M2 - " à prisme (Physique-Indust.) ou à réseau (Bausch Lomb)
F1, F2, F3 - Lentilles quartz suprasil
m - Miroir plan
E - Echantillon
T - Tirette permettant d'escamoter le miroir au cours des mesures d'absorption
PM - Photomultiplicateur 1P28
D - Densitomètre

L'échantillon E est maintenu à basse température dans le compartiment de cuves (décrit plus haut) et peut être excité "in situ" sur chacune de ses deux faces optiques par les deux faisceaux lumineux de fréquence ν_1 et ν_2.

Le premier faisceau $h\nu_1$ est fourni par une source mercure haute pression L_1 (HBO 500W) associée au monochromateur du spectrophotomètre (la largeur des fentes ne dépassait pas 0,5mm, ce qui correspondait à un $\Delta\lambda$ de 45 Å à 313mm).

Le deuxième faisceau (lampe Xénon + monochromateur) est focalisé sur l'échantillon après réflexion sur un miroir. Au cours des mesures d'absorption, le miroir pouvait s'escamoter grâce à une petite tirette et la lampe d'analyse (source tungstène stabilisée de 30W) était alors substituée à la première source L_1.

Selon le type de monochromateur employé, la largeur de bande à mi-hauteur pour le deuxième faisceau était de l'ordre de 200 Å pour Physique-Industrie, et de 95 Å pour le monochromateur BAUSCH et LOMB.

Le flux incident était environ de 5.10^{14} $h\nu$ /sec/cm^2 selon la fréquence de $h\nu_1$ et compris entre 2.10^{16} et 10^{17} $h\nu$/sec/cm^2 selon la fréquence de $h\nu_2$.

Nous avons adopté ce montage pour les expériences de photoexcitation des électrons piégés (chapitre IV) et pour les déterminationsdes seuils de photoionisation de la TMPD incorporée dans des matrices alcooliques (chapitre V) . Dans ce dernier cas, l'échantillon était simultanément excité par les deux faisceaux $h\nu_1$ et $h\nu_2$.

2°) La spectroscopie d'émission stimulée thermiquement ou optiquement

Le principe de ces deux techniques repose sur la mesure de l'émission de lumière consécutive à la recombinaison des espèces chargées, recombinaison qui donne naissance à des molécules ou des fragments excités électroniquement. Ces espèces excitées dans un état singulet ou triplet se désactivent soit par un processus non rayonnant (conversion interne ou dissociation) soit par émission de lumière .

$$A^+ + B^- \longrightarrow A^* + B$$

$$AB^+ + e^- \longrightarrow AB^* \longrightarrow A^* + B$$

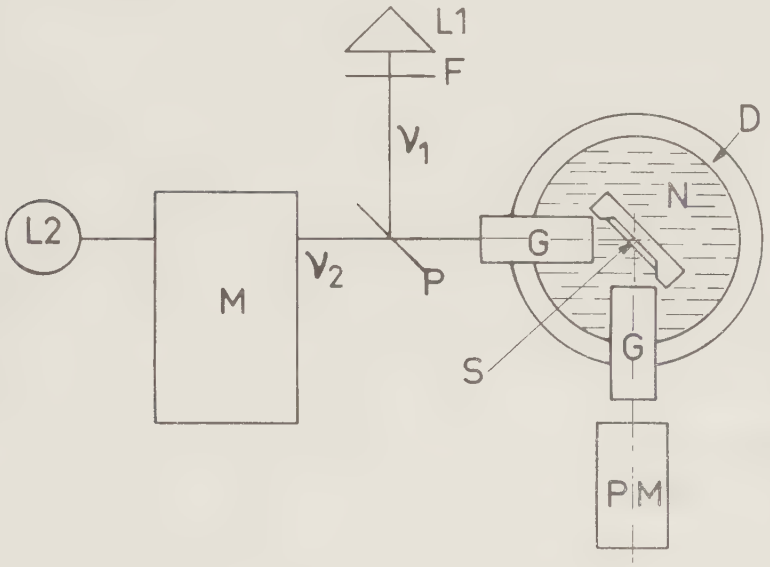
$$A^+ + e^- \longrightarrow A^*$$

$$A^* \longrightarrow A_o + h\nu$$

$$A^* \searrow C + D$$

A côté de la recombinaison spontanée isotherme des espèces chargées, la neutralisation peut être induite thermiquement et donner lieu à une thermoluminescence (TL)ou optiquement par excitation dans la bande d'absorption de l'électron piégé ou de l'espèce négative B^-. Pour mesurer le signal dû à l'émission stimulée optiquement nous avons utilisé soit un spectrofluorimètre commercial type BEARN(JOBIN et YVON) , soit le montage mis au point au laboratoire par Mesdames M. GAUTHIER et J.BLAIS et que nous allons décrire rapidement (Figure 3).

Fig.3-Montage utilisé pour l'analyse par luminescence stimulée.



L1 Lampe Hg basse pression
F Filtre Corning n° 7-54
L2 Lampe Xe 450w
M Monochromateur à réseaux Huet M25 en série avec des filtres
P Lame semi – transparente
D Enceinte en polystyrène
S Echantillon dans une cellule de cuivre
N Azote liquide
G Guides de lumière en quartz suprasil
PM Photomultiplicateur (Radiotechnique 56UVP)

Des filtres convenablement choisis permettent d'isoler les raies 254 ou 313nm d'une lampe à vapeur de mercure (HANOVIA 500W), ce qui constitue le premier faisceau $h\nu 1 (10^{13} h\nu$ /sec/cm^2).

Le deuxième faisceau $h\nu$ 2 provenait de la mise en série d'une source Xénon (450W) et d'un monochromateur à réseau (HUET). La largeur de la bande passante était d'environ 600cm^{-1} et l'intensité lumineuse de $10^{14} h\nu$ /sec/cm^2 environ.

Comme précédemment, l'échantillon S était simultanément irradié par les deux faisceaux $h\nu_1$ et $h\nu_2$.

Dès que l'intensité de la phosphorescence et de la luminescence isotherme de recombinaison devenait négligeable, (c'est-à-dire, selon le soluté, 90 à 150 secondes après la fin de l'irradiation), nous procédions à la stimulation optique des électrons piégés à l'aide de la deuxième source lumineuse L_2 dont la fréquence était alors fixée soit dans l'infrarouge ($\bar{\nu}$ = 10500 cm^{-1}) pour les hydrocarbures soit dans le visible ($\bar{\nu}$ =15600cm^{-1}) pour les alcools. Le signal lumineux est recueilli sur un photomultiplicateur (UVP.56) et enregistré sur un enregistreur SEFRAM type BCD.

3°) La résonance paramagnétique électronique (RPE)

Cette technique nous a permis d' identifier et d'évaluer le nombre de centres paramagnétiques formés.

Couplée avec la spectroscopie d'absorption optique, la RPE nous a permis de calculer le coefficient d'extinction des électrons et des radicaux piégés dans une matrice d'éthanol à 77 K.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre VARIAN V 4502 , fonctionnant au voisinage de 9250Mz avec une fréquence constante de 100KHz.

Le nombre de centres paramagnétiques a été estimé après étalonnage avec une solution de DPPH.

Ces expériences ont été faites en collaboration avec Monsieur C.CHACHATY du C.E.N. Saclay.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1 J.T.RICHARDS,J.K.THOMAS
T F S 66, 621, 1970.

2 J.C.CALVERT,J.N.PITTS
Photochemistry John Wiley ,New York 1966.

3 A.BERNAS,M.GAUTHIER,D.GRAND
J.Phys.Chem.76,2236,1972.

4 K.D. CADOGAN,A.C.ALBRECHT
J.Phys.Chem. 73,1870,1969.

5 B.BROCKLEHURST et coll.
T F S,62,1794,1966.

6 B.R.HENRY, M. KASHA
J.Chem.Phys. 47, 3319, 1967.

7 V.K. POTAPOV
Russ.Chem.Revs. 39,992,1970.

8 J. MOAN , H.S. STEEN
J.Phys.Chem. 75, 2887, 1971.

9 M.A. SLIFKIN,A.C. ALLISON
Nature 215, 949, 1967.

10 HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 55th EDITION,
ORGANIC SOLVENTS 3ème EDITION,J.A. RIDDICK,W.B.BUNGER

11 A.DEROULEDE
Thèse , Orsay, 1970

12 J.F. COUNSELL, D.A. LEE, J.F. MARTIN
J.Chem.Soc.A,313,1971 .

13 M. BATLEY, L.E. LYONS
Mol.cryst. 3,357,1968.

14 Y. NAKATO, M.OSAZI,A.EGAWA,H.TSUBOMURA
Chem.Phys.Letters 9,615, 1971.

C H A P I T R E III

ETUDE DE LA PHOTOIONISATION EN MATRICE VITREUSE ALCOOLIQUE

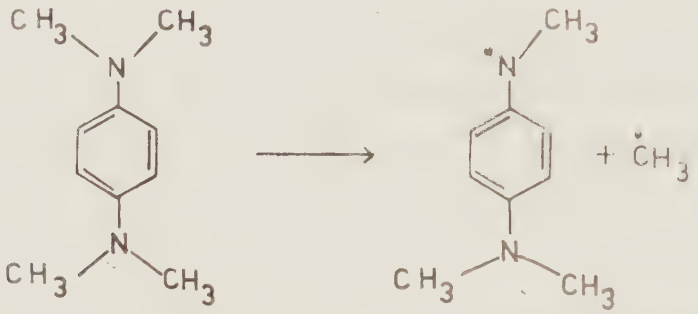
Si des études antérieures (1) montraient que l'excitation dans l'ultra-violet moyen d'une solution solide à 77 K de tétraméthyl para-phénylènediamine (TMPD) dans l'éthanol conduisait à la formation du cation $TMPD^+$, nous avons pu de plus, grâce à une étude détaillée de ce système par spectroscopie d'absorption optique, montrer pourquoi la luminescence stimulée thermiquement restait faible, malgré la présence de $TMPD^+$ (taux de conversion en cation 10 à 15%) et de $TMPD^{++}$. Cette étude illustrera l'importance de l'environnement sur la nature des espèces chargées, leur stabilisation et leur mode de disparition.

1) Possibilité d'une photodécomposition de la TMPD

A côté du processus de la photoionisation, on pouvait également envisager que l'excitation de la TMPD dans sa première ou deuxième bande d'absorption conduise à une photodécomposition de l'amine, bien que les conclusions de PORTER (2) d'une part, et de TSUBOMURA (3) de l'autre, aillent à l'encontre d'une telle éventualité. Ces auteurs avaient en effet noté que dans le cas des dérivés para-disubstitués du benzène, il se produisait préférentiellement une

photoionisation ou une photodécomposition selon la nature du substituant : ionisation dans le cas des dérivés amino et amino substitués et dissociation par scission de la chaîne en β - dans le cas des dérivés hydroquinoniques.

ALBRECHT (4) a cependant observé que l'irradiation de la TMPD dans un verre de 3-Méthylpentane perdeutéré (3 MPd-14) conduit à la formation du radical $^{\bullet}CH_3$, qui ne peut, dans ces conditions, que provenir de la TMPD, et propose une photodissociation de l'amine selon



Mais il faut remarquer que cette photolyse n'est observée que sous de fortes intensités lumineuses et pour des irradiations prolongées, bien après l'apparition du signal RPE caractéristique de l'électron solvaté.

Dans nos conditions expérimentales, nous avons constaté qu'après plusieurs cycles d'irradiation à 254 ou 313nm, suivis du blanchiment optique ou thermique des électrons solvatés, la concentration en molécule neutre restait inchangée ou qu'une nouvelle excitation de l'amine ne modifiait pas la concentration des espèces absorbant dans le visible, et ce, quelle que soit la matrice utilisée (éthanol ou méthylcyclohexane).

Nous pouvons donc conclure que la photodissociation de la TMPD en solution solide est un processus négligeable devant la photoionisation, dans les conditions expérimentales où nous avons opéré.

2) Préparation chimique des différents cations

a) $TMPD^+$ à 298 et 77 K

Nous avons synthétisé le perchlorate de bleu de WURSTER $TMPD^+$ selon la technique de MICHAELIS & GRANICK (5).

Les cristaux obtenus sont stables et colorent fortement en bleu une solution d'éthanol à la température ambiante (figure I.A) Le spectre d'absorption de cette solution présente entre 300 et 700nm une bande intense dans l'ultra violet et deux dans le visible, dont nous avons mesuré les coefficients d'extinction :

$$\varepsilon_{326} = 17\ 100 \quad lM^{-1}cm^{-1}$$
$$\varepsilon_{558} = 10\ 400 \quad lM^{-1}cm^{-1}$$
$$\varepsilon_{615} = 10\ 000 \quad lM^{-1}cm^{-1}$$

valeurs en bon accord avec celles données dans la littérature (6,7).

A 77 K la solution alcoolique de perchlorate de bleu de WURSTER change de couleur et vire au rose pâle . ALBRECHT (6) attribue ce changement de couleur à la formation d'une liaison ionique entre le perchlorate et le cation $TMPD^+$.

Aussi, afin d'obtenir le cation $TMPD^+$ dans nos conditions expérimentales - à savoir dans un verre d'éthanol à 77 K - nous avons oxydé par le brome une solution de TMPD dans l'éthanol acidifié par l'acide acétique (7) (Figure I.B).

Pour la détermination des coefficients d'extinction du cation à 77 K nous avons tenu compte du taux de contraction de la solution

à cette température. Ce taux de 22% a été mesuré par POTTS(8) pour différents verres ; les valeurs des coefficients d'extinction de $TMPD^+$ à 77 K sont trouvées supérieures à celles de la phase liquide et la position spectrale des maximums légèrement déplacée vers le rouge.

$$\varepsilon_{325} = 19\ 700\ l\ M^{-1}cm^{-1}$$
$$\varepsilon_{575} = 12\ 000\ l\ M^{-1}cm^{-1}$$
$$\varepsilon_{625} = 12\ 000\ l\ M^{-1}cm^{-1}$$

b) $TMPD^{++}$ à 298 K

Si on poursuit l'oxydation par le brome du perchlorate de bleu de WURSTER (BW) en solution dans l'eau, on observe un changement de coloration de la solution qui vire du bleu au rouge violacé. Ceci est conforme aux résultats de PICCARD (9) qui avait remarqué que les monosels et les disels des composés tétrasubstitués de la p.phénylène diamine et de la benzidine étaient colorés respectivement en bleu et en rouge.

Une bande d'absorption large a été également signalée vers 500nm (10) dans la phase cristalline basse température du ClO_4^- $TMPD^+$. Par comparaison du spectre de résonance paramagnétique électronique de l'espèce $(ClO_4^-)_2TMPD^{++}$ (préparée par voie chimique) et celui de $ClO_4^-TMPD^+$ en fonction de la température, cet auteur conclut à un transfert d'électron à la température de transition de phase (190K).

$$2\ TMPD^+ \rightleftharpoons TMPD^{2+} + TMPD$$

haute température — basse température

c) $DPPD^+$ à 298 et 77 K

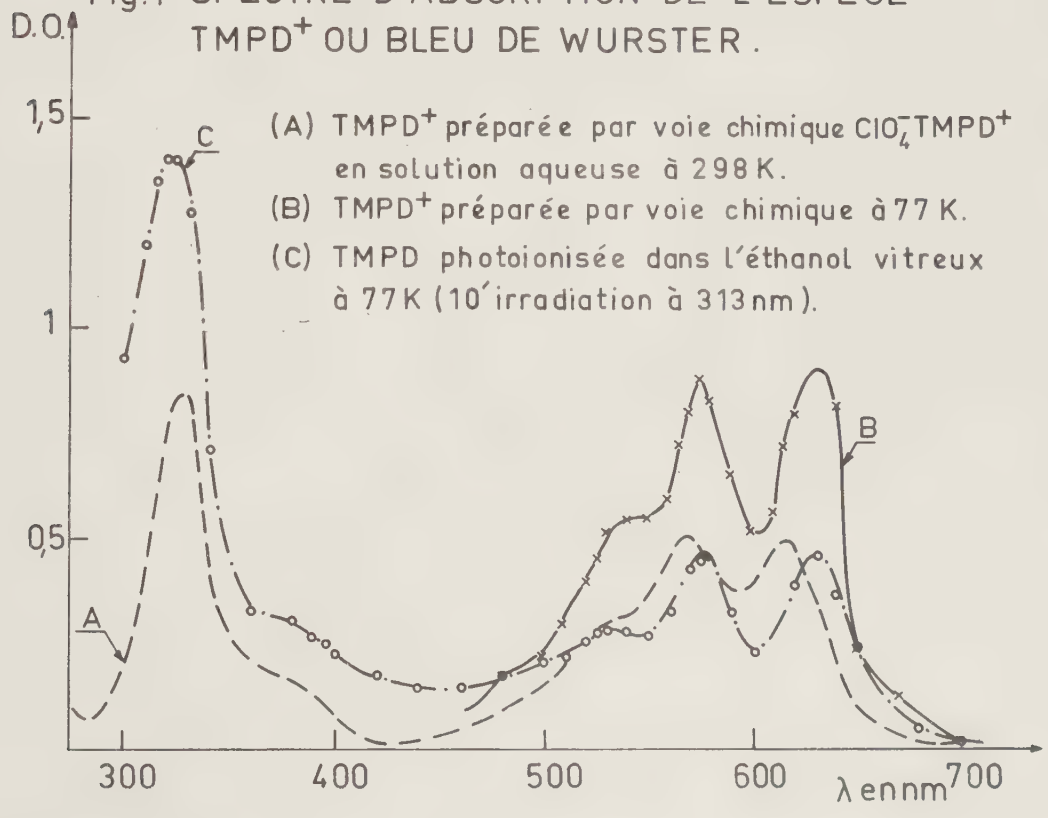
Nous avons obtenu le cation par oxydation d'une solution alcoolique de l'amine par l'acide sulfurique. Celui-ci présente deux bandes d'absorption à 390 et 710nm (298K)et 370 et 690nm (77K) . (Figure III.A).

3) Espèces positives formées après photoionisation

$TMPD^+$ et $TMPD^{++}$

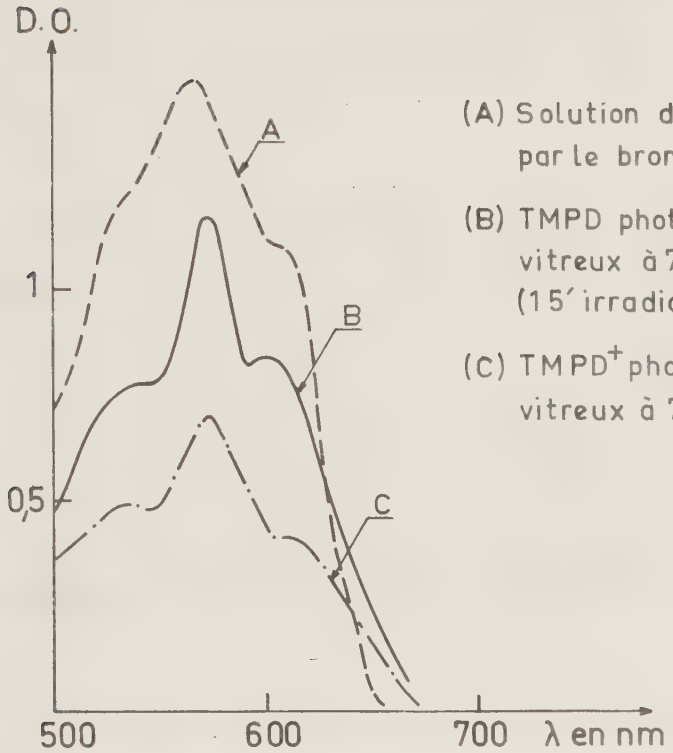
Après excitation à 313nm de la TMPD dans un verre d'éthanol, nous avons observé dans la région de 500 à 700nm deux nouvelles bandes d'absorption, identiques à celles caractéristiques du cation $TMPD^+$ préparé par voie chimique. L'irradiation de la TMPD à 254nm conduit au même spectre d'absorption (Figure I-C)

Fig.1-SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ESPECE $TMPD^+$ OU BLEU DE WURSTER.



En prolongeant le temps d'irradiation, nous remarquons une déformation progressive du spectre d'absorption dans la région visible, déformation qui se manifeste par une augmentation de l'intensité de la bande située à 575nm et par une décroissance de celle située à 625nm (voir figure II-B).

Fig. 2 - SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ESPECE $TMPD^{++}$

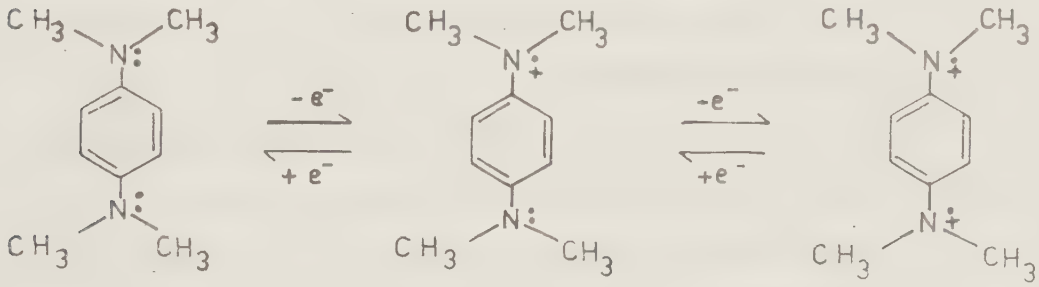


(A) Solution de perchlorate de BW oxydée par le brome à 298°K.

(B) TMPD photoionisée dans l'éthanol vitreux à 77°K. (15' irradiation à 313 nm).

(C) $TMPD^{+}$ photoionisée dans l'éthanol vitreux à 77°K.

Nous avons attribué ces modifications à un degré d'oxydation supérieur de l'amine



en effet le spectre obtenu est identique

- à celui observé après une oxydation au brome du perchlorate bleu de WURSTER (figure II.A)

- à celui relevé après une irradiation à 313nm d'une solution alcoolique de $TMPD^+$ en milieu tampon acétique (figure II.C).

Nous pouvons comprendre la formation du cation doublement chargé, si l'on tient compte des coefficients d'extinction des espèces TMPD et $TMPD^+$ à 313nm et de leur concentration relative au bout de 10 minutes d'irradiation (figure 1.C) (pour l'amine ε_{313}= 2.100 et $c=5,1\ 10^{-4} M\ l^{-1}$ et pour le cation ε_{313}=19 700 et $c= 6,5\ 10^{-5}\ M\ l^{-1}$) ; les photons incidents ne sont plus absorbés que pour moitié par la base libre et le monocation joue un rôle de filtre interne vis à vis des molécules neutres de soluté.

Nous pouvons également ajouter que la réaction successive de chaque atome d'azote situé en para a été observée par STEIGMAN(11) dans la protonation de cette amine en milieu benzénique.

4) Espèces négatives formées après photoionisation du soluté.

On peut penser à priori que les espèces négatives seraient principalement l'électron solvaté et l'anion $TMPD^-$.

En ce qui concerne $TMPD^-$, des remarques antérieures (12,13) avaient en effet suggéré son existence, tout au moins dans deux matrices hydrocarbonées.

Comme le prévoit la théorie de HUCKEL(14) les ions moléculaires polyacènes (anions et cations) ont des spectres d'absorption analogues. La spectroscopie d'absorption optique n'est donc pas une méthode satisfaisante pour tenter d'identifier $TMPD^-$.

Par contre, une analyse par luminescence stimulée optiquement, sous la réserve évidente que la réaction de neutralisation soit luminescente , permet , selon les observations de KIEFFER et DEROULEDE(15), de reproduire le spectre d'absorption des espèces négatives. PERAUDEAU(16) n'a pu déceler par cette méthode la présence de $TMPD^-$ dans le système TMPD/EtOH alors que, par cette même technique, l'identification de cet anion a été possible dans une matrice de MCH(17,18).

Par ailleurs ,des expériences en présence de chlorure de tertiobutyle (16), qui joue le rôle d'intercepteur d'électrons, ont montré que l'intensité des bandes visibles restait inchangée; en d'autres termes, après excitation du système TMPD /EtOH, la contribution de l'espèce $TMPD^-$ à l'absorption est nulle ou très négligeable.

Quant aux électrons, nous savons, d'après les résultats de radiolyse γ (19) ou de condensation de métaux alcalins sur différents alcools (20) que leur présence dans une matrice d'éthanol vitreux à 77 K se traduit par une bande d'absorption intense sans structure centrée à 540nm.

En conséquence, la contribution des électrons solvatés dans nos expériences doit se manifester par une modification du spectre d'absorption, c'est-à-dire par une augmentation du rapport des densités optique : $\frac{\text{D.O. 575nm}}{\text{D.O. 325nm}}$ comparativement à la valeur relative du $TMPD^+$ préparé par voie chimique.

La valeur du rapport des coefficients d'extinction à ces deux longueurs d'onde est de 0,6 (voir page 75).

Considérons maintenant le spectre d'absorption de la figure 1.C obtenu après irradiation de la TMPD en matrice alcoolique à 77 K.

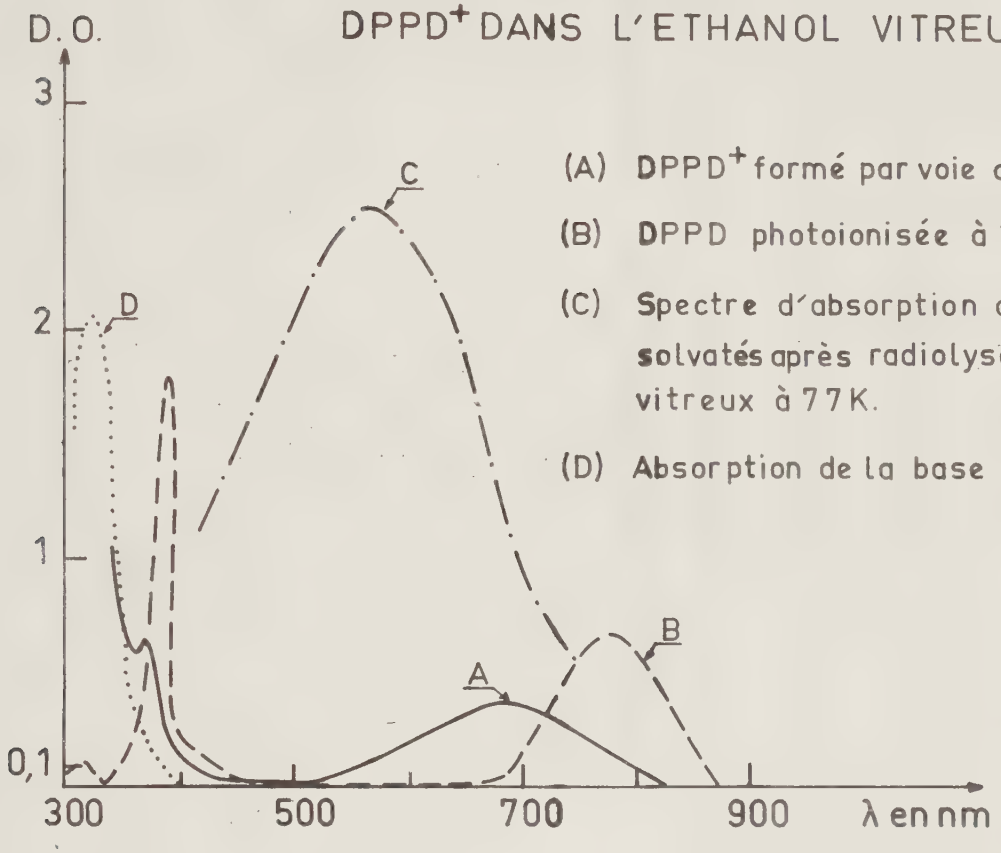
L'évaluation directe du rapport $\frac{D.O.\ 575nm}{D.O.\ 325nm}$ n'est pas possible, car la densité optique à 325nm résulte de l'absorption simultanée de la base libre, du cation et de l'électron . La connaissance du coefficient d'extinction à 325nm de ces espèces, nous a permis de calculer la concentration du cation ($6,5\ 10^{-5}$ M l^{-1}) formé dans nos conditions expérimentales et sa contribution à l'absorption à 325nm. La valeur du rapport $\frac{D.O.\ 575}{D.O.\ 325} = \frac{0,46}{0,76} = 0,6$ est identique à celle que nous avions déterminéepour le cation produit par voie chimique.

Ceci amène donc à conclure à une contribution nulle de l'électron solvaté au spectre d'absorption de la solution solide irradiée.

Par ailleurs la photoionisation d'une autre amine,la diphénylparaphénylène diamine (DPPD) en matrice d'éthanol conduit au spectre de la figure III.B ; on y observe une bande d'absorption (λ max à 790nm), attribuable au cation $DPPD^+$ (33) . Aucune absorption n'apparait dans la région de 400 à 700nm, domaine d'absorption des électrons solvatés (figure III.C) , même dans le cas d'une conversion presque totale de l'amine en cation $DPPD^+$.

Nous avons également obtenu des résultats négatifs pour les systèmes TMPD - méthanol , TMPD ou DPPD-isopropanol. Dans ce dernier cas, la viscosité élevée du solvant à 77 K ne nous a pas permis de l'utiliser à l'état pur. Nous avons eu recours à des mélanges isopropanol-3-méthyl pentane (70%-30% en volume) ; dans ces conditions, d'après les résultats de radiolyse de WILLARD (21), les électrons seraient stabilisés au voisinage des molécules d'alcool : il leur correspond une bande d'absorption centrée à 650nm (figure 4.C).

Fig. 3 - SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ESPECE $DPPD^+$ DANS L'ETHANOL VITREUX A 77 K



(A) $DPPD^+$ formé par voie chimique à 77 K.

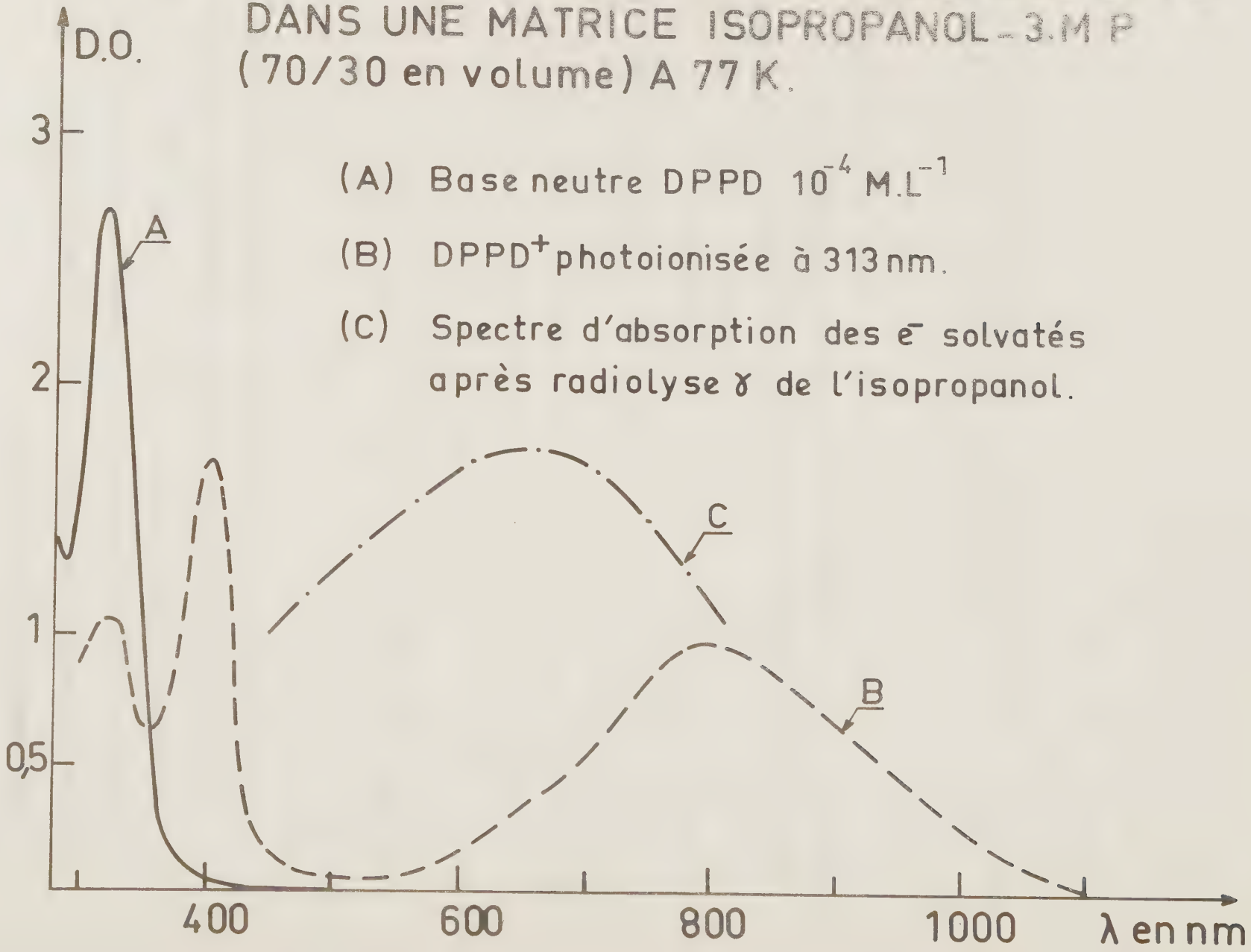
(B) DPPD photoionisée à 313 nm.

(C) Spectre d'absorption des électrons solvatés après radiolyse de l'éthanol vitreux à 77 K.

(D) Absorption de la base neutre DPPD.

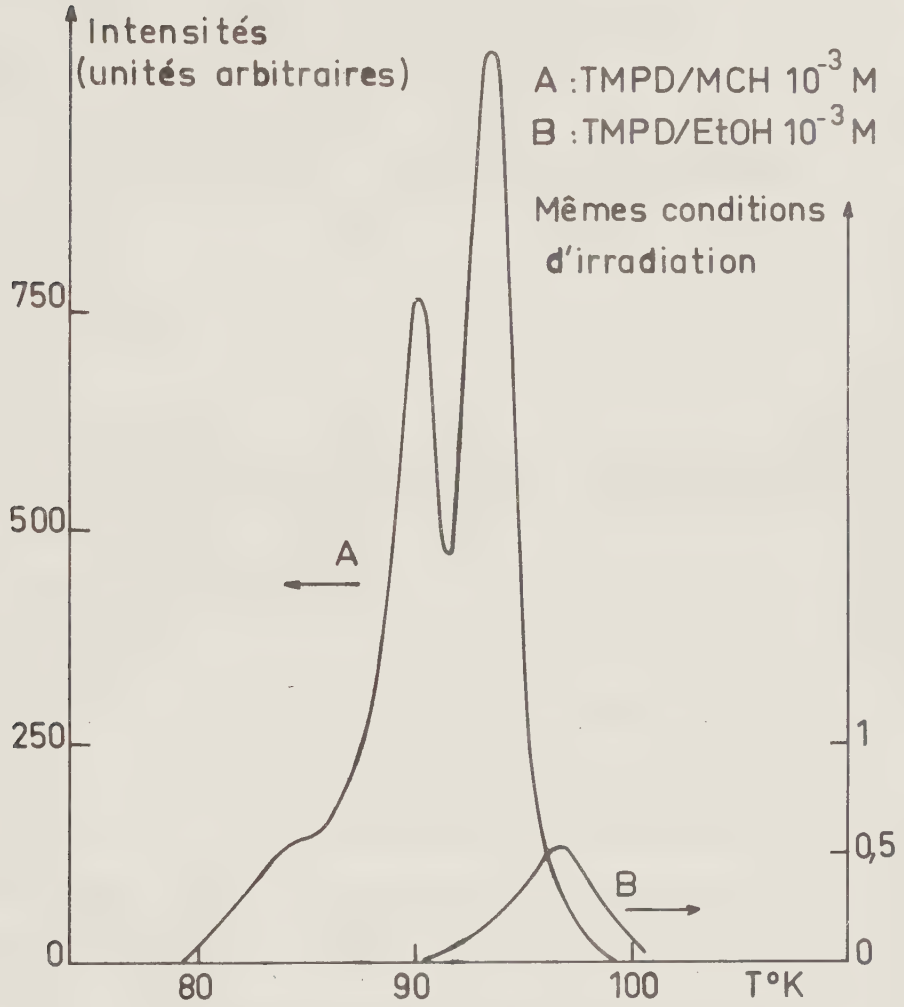
Tous ces résultats concourent à montrer qu'après photoionisation de la TMPD ou de la DPPD incorporées dans des matrices alcooliques rigides (MeOH, EtOH, IsOH) , la concentration en électrons solvatés est nulle ou négligeable ; en absence de $TMPD^-$ les espèces négatives formées doivent être en tout état de cause des espèces dérivées du solvant.

Fig. 4 SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ESPECE $DPPD^+$ DANS UNE MATRICE ISOPROPANOL - 3.M P (70/30 en volume) A 77 K.



Une autre confirmation de l'absence d'électrons solvatés après photoionisation de tels systèmes nous a été fournie par la thermoluminescence, qui vérifie les premiers résultats de TSUBOMURA (22).

Fig.5-INTENSITE DU SIGNAL DE THERMO-LUMINESCENCE APRES PHOTOIONISA-TION A 313 NM DE LA TMPD.



Après excitation de l'amine à 313nm et réchauffement de l'échantillon à raison de 2° par minute, on observe un très faible signal de luminescence dont le maximum se situe à 98K . Ce signal est environ 250 fois plus faible (figure 5.B) que celui enregistré pour un verre de TMPD/MCH pour des conditions identiques d'excitation et de détection (voir figure 5.A).

Or les expériences de RPE (23) montrent que la disparition des électrons dans l'alcool a lieu à 98K tandis que la diffusion d'espèces moléculaires se produit à des températures nettement supérieures : 103 K pour le radical $CH_3\dot{C}HOH$, 113K pour le cation $TMPD^+$;il faut d'ailleurs souligner qu'à cette température aucune luminescence de neutralisation n'apparait (13).

Nous sommes donc amenés à conclure qu'une faible proportion des électrons est solvatée à l'état de polarons et que la neutralisation d'une faible proportion des cations est responsable de la luminescence enregistrée à 98 K.

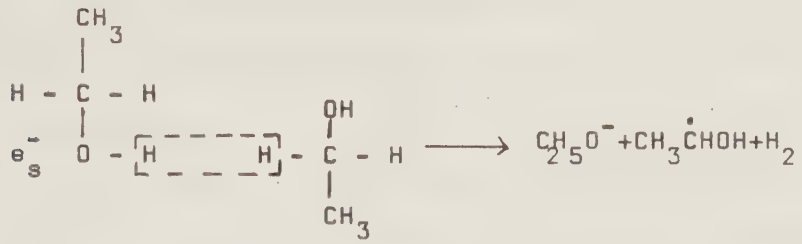
DISCUSSION

Il reste cependant à expliquer pourquoi la photoionisation en milieu solide alcoolique ne conduit apparemment pas à la formation d'électrons solvatés ni à celle d'anions dérivés du soluté, bien que le rendement de la réaction soit élevé et que les cations soient eux, identifiés sans ambiguité.

L'absence de cavités interstitielles susceptibles de piéger les électrons ne peut être invoquée, car nous avons vu au chapitre 1er que celles-ciexistent indépendamment de toute irradiation.

Par contre BENNETT et MILE (24) et DAINTON (25), produisant des électrons piégés par voie chimique ou radiochimique, ont montré qu'un attachement électronique dissociatif du photoélectron sur les molécules d'alcool avait lieu au cours du dépiégeage de l'électron ;

ces auteurs procédaient au dépiégeage sous des longueurs d'onde d'excitation supérieure à 480nm et observaient parallèlement la formation des radicaux $CH_3\dot{C}HOH$, identifiés par RPE. Comme BENNETT(24) n'a pas observé par RPE la présence d'atomes $H^{\bullet}$, cet auteur pense que la réaction de disparition des électrons s'effectue en une seule étape selon



l'électron solvaté étant localisé sur le groupement hydroxyle de l'alcool.

Dans le cadre des expériences de photoionisation dans une matrice alcoolique, la présence du radical $CH_3\dot{C}HOH$ a été détectée par RPE (16). Mais la question est de savoir si cet attachement se produit directement, c'est-à-dire sans piégeage préalable du photo-électron.

A l'appui d'un attachement direct, on peut penser que la section efficace d'attachement serait plus élevée pour des électrons de faible énergie cinétique, ce qui est le cas en photoionisation où l'énergie de l'électron photoarraché est d'environ 1 à 2eV (voir chapitre V) ; cette hypothèse, plausible, est cependant difficilement vérifiable.

Quant au dépiégeage suivi d'un attachement sous une excitation à 313nm , les résultats d'ALGER & ANDERSON (19) montraient vers 300nm une absorption des produits de radiolyse de l'éthanol à 77 K,

mais l'absorption des électrons solvatés dans l'alcool n'était pas connue en dessous de 400 nm.

Des analyses parallèles de RPE et de spectroscopie d'absorption, après radiolyse γ du solvant pur, nous ont permis de déduire les spectres d'absorption et le coefficient d'extinction molaire des radicaux $CH_3\dot{C}HOH$ et des électrons solvatés (26) dans le domaine de longueur d'onde de 220 à 700nm ; nous avons pu ainsi élucider le sort de l'électron photoéjecté après photoionisation d'un soluté dans une matrice alcoolique .

La radiolyse γ de l'éthanol vitreux à 77K conduit à la formation de deux espèces paramagnétiques : l'électron solvaté et le radical $CH_3\dot{C}HOH$, avec les rendements radiochimiques suivants $G(e^-_s) = 2,5$ et G(radicaux) = 5,5(27). La courbe A de la figure 6 montre le spectre d'absorption de ces deux espèces primaires : e^-_s et $R^\bullet$.

Un blanchiment optique en lumière polychromatique des électrons se traduit par une modification du spectre (courbe B figure 6) et le spectre RPE n'indique plus que la présence des radicaux $CH_3\dot{C}HOH$, caractérisés par leur signal à cinq raies. Le G(radicaux) , après blanchiment est égal à 8 , soit exactement la somme des G (e^-_s) et G(radicaux), c'est-à-dire que la disparition d'un électron solvaté conduit à la formation d'un radical . Les Courbes C et D de la figure 6 correspondent à l'absorption

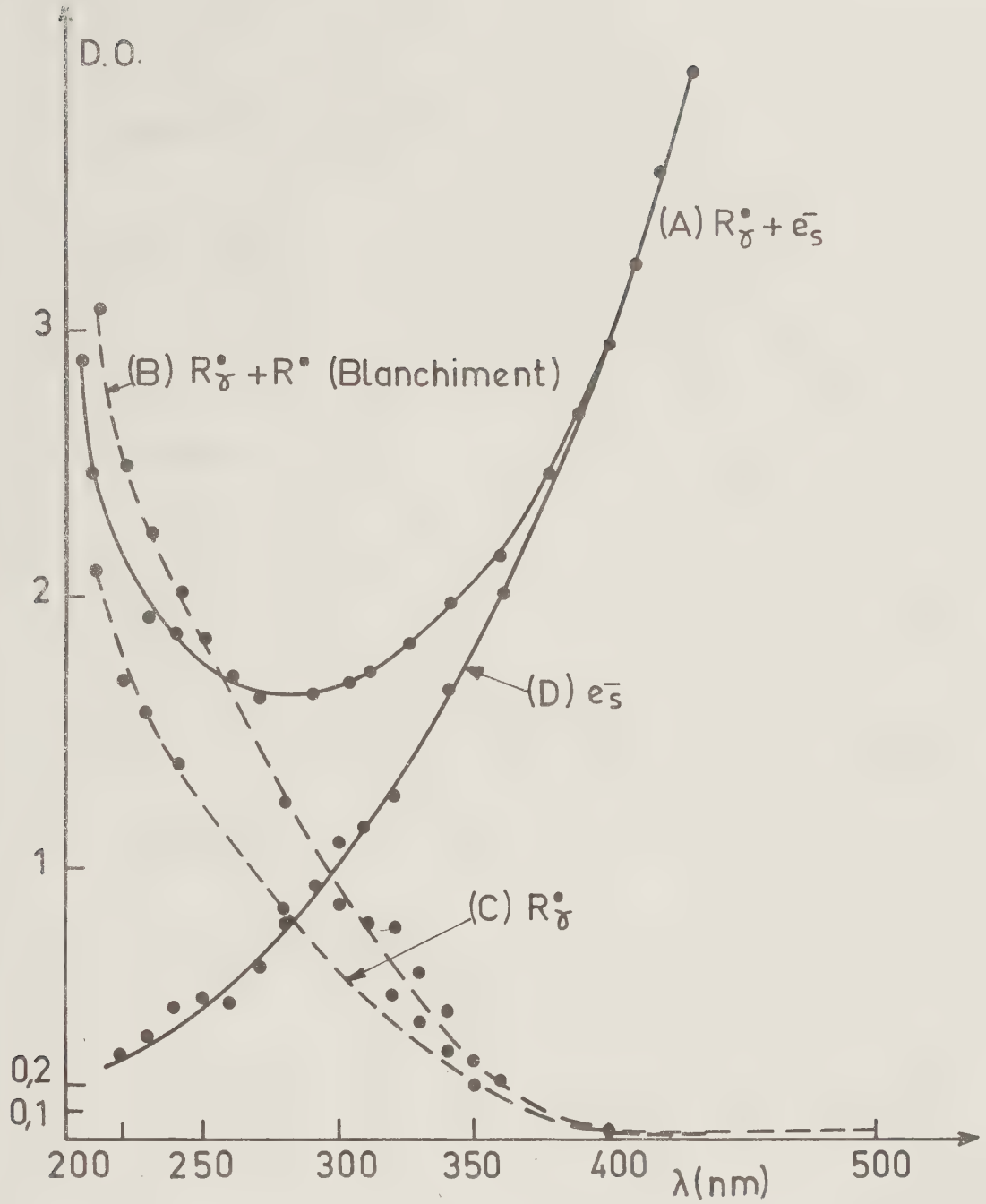


Fig. 6. Spectres d'absorption des radicaux $CH_3\dot{C}HOH$ ($\dot{R}$) et des électrons solvatés (e^{-}_{s}) dans l'éthanol vitreux à 77 K.

A) Avant blanchiment optique

B) Après " "

respective des radicaux et des électrons formés au cours de la radiolyse γ .

Dans ces conditions, l'absorption continue, qui devient appréciable en dessous de 400nm est imputable essentiellement aux radicaux $CH_3\dot{C}HOH$ avec une contribution éventuelle de l'espèce non paramagnétique $C_2H_5O^-$. Le spectre d'absorption de l'anion $C_2H_5O^-$ n'est pas connu mais l'addition de sodium à l'éthanol liquide conduit à sa formation (28) . Nous avons donc examiné l'absorption de $C_2H_5O^-$ en préparant une solution de concentration connue d'éthanolate de sodium dans l'éthanol (29); le spectre de cet anion enregistré entre 220 et 400 nm présente une absorption continue, très faible pour des longueurs d'onde inférieures à 270nm. Un abaissement de la température (77K), provoque un léger déplacement de ce seuil et le coefficient d'extinction de cette espèce à 250nm est de l'ordre de 80 l $M^{-1}cm^{-1}$ à 77 K.

En conséquence, le spectre d'absorption (courbe B-figure 6) serait attribuable aux seuls radicaux $CH_3\dot{C}HOH$. Contrairement aux observations de TAUB (30),il ne présente aucune structure. Nos résultats sont,sur ce point, en bon accord avec ceux de TEPLY(31), mais à la différence de cet auteur, nous ne relevons aucune absorption du radical au-delà de 400nm.

L'examen de la figure 7 nous indique qu'à 313 nm le coefficient d'extinction de l'électron solvaté est de l'ordre de 2.10^3 $lM^{-1}cm^{-1}$

c'est-à-dire peu différent de celui du soluté TMPD à cette même longueur d'onde.

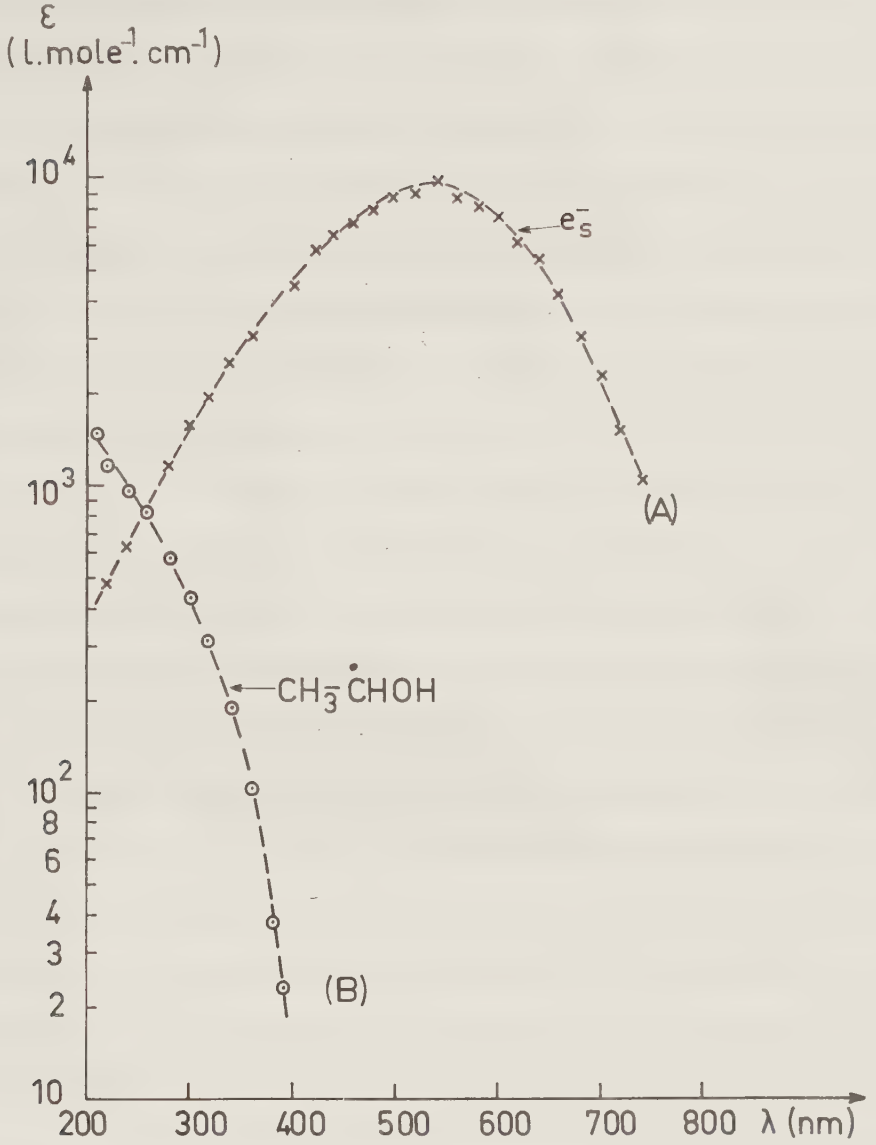


Fig.7 - Coefficients d'extinction des électrons solvatés (courbe A) et des radicaux $CH_3\dot{C}HOH$ (courbe B) dans l'éthanol vitreux à 77K.

Il est donc raisonnable de penser que la photoionisation à 313nm peut produire effectivement des électrons solvatés , mais que ceux-ci sont dépiégés parallèlement. L'hypothèse d'un photo-dépiégeage de l'électron suivi d'un attachement électronique sur les molécules d'éthanol se verra confirmée par des expériences de photoblanchiment, exposées au chapitre suivant : l'excitation monochromatique (λ_B= 313nm) des électrons solvatés formés par

radiolyse γ du solvant pur entraine la disparition totale de leur spectre d'absorption.

Il ressort de l'ensemble de ces résultats qu'au cours de la photoionisation, la principale espèce négative présente dans le milieu serait l'anion $C_2H_5O^-$ dérivé du solvant.

Cette conclusion permet de comprendre la très faible intensité du pic de thermoluminescence à 98 K, qui traduit la neutralisation du cation et de l'électron dépiégé.

Quant à la neutralisation $TMPD^+-C_2H_5O^-$, une détermination (32) récente de l'affinité électronique (E_A) de l'anion $C_2H_5O^-$ permet de comprendre pourquoi celle-ci n'est pas radiative.

En effet pour observer une émission lumineuse, il faut que l'énergie libérée au moment de la neutralisation soit suffisante pour porter les molécules de soluté au moins dans leur premier état triplet.

L'énergie libérée lors de la recombinaison anion-cation est donnée par la relation

$$\Delta E = Ig - E_A - (P^+ + P^-) - \frac{e^2}{D_{st}\, r}$$

où Ig est le potentiel d'ionisation de la molécule de soluté à l'état gazeux (Ig=6,65eV pour l'amine TMPD)

E_A est l'affinité électronique de la molécule accepteur à l'état gazeux (E_A=2,3eV pour $C_2H_5O^-$)

P^+ et P^- représentent l'énergie due à la polarisation de la matrice par les charges positives et négatives piégées. Nos déterminations expérimentales, exposées au chapitre V, montrent que ce terme de polarisation est de l'ordre de 1,70eV pour l'éthanol vitreux à 77 K.

$\frac{e^2}{D_{st}r}$ représente le terme d'interaction coulombienne entre l'anion et le cation. L'évaluation de ce dernier terme est sujette à caution, car la distance r qui y figure, n'est pas la distance moyenne qui sépare les charges piégées, mais une distance de collision des ions au moment même de leur neutralisation.

On peut remarquer que même en faisant abstraction du terme coulombien-dont l'évaluation est délicate- nous obtenons pour ΔE une valeur de 2,65eV, valeur déjà inférieure au premier niveau triplet de la TMPD qui est de 2,8eV.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons remarquer que si les cations $TMPD^+$ et $TMPD^{++}$ sont aisément identifiables par spectroscopie d'absorption optique, par contre les espèces négatives échappent à l'analyse : les électrons sont présents en trop faible concentration et les anions $C_2H_5O^-$ non paramagnétiques absorbent en dessous de 250nm. Par contre, l'évaluation du coefficient d'extinction des électrons solvatés entre 200 et 400nm à partir d'expériences de radiolyse γ nous a permis d'interpréter l'absence de la bande correspondante dans les expériences de photoionisation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1 H. TSUBOMURA et coll.
J. of Physical Society of Japan 38, 2021, 1965.

2 G. PORTER, E. STRACHAN
T F S 54, 1595, 1958.
E.J. LAND , G. PORTER
T F S 57, 1885, 1961.
E.J. LAND, G. PORTER
T F S 59, 2016, 1963.

3 H. TSUBOMURA et coll.
Bull. of Chem.Soc. Jap. 40, 451, 1967.

4 P.J. BEKOVIES, A.C. ALBRECHT
J. of Phys.Chem. 75, 431, 1971.

5 L. MICHAELIS, S. GRANICK
JACS 65, 1747, 1943.

6 A.C. ALBRECHT, W.T. SIMPSON
JACS 77, 4454, 1955.

7 L. MICHAELIS, S. GRANICK
JACS 61, 1981, 1939.

8 W. POTTS
J.Chem.Phys. 21, 191, 1953.

9 J. PICCARD
JACS 48, 2355, 1926.

10 G.T. POTT, J. KOMMANDEUR
J. Chem.Phys. 47, 395, 1967

11 J. STEIGMAN, W. CRONKRIGHT
JACS 92, 6729, 1970.

12 J.B. GALLIVAN, W.H.HAMILL
J.Chem.Phys. 44, 1279,1966.

A.BERNAS,D. GRAND
J.Chim.Phys. 67, 566, 1970.

14 E. HUCKEL
Z. Physik 60, 423,

15 F. KIEFFER, A. DEROULEDE
Nature 215, 1475, 1967.

16 M.C. PERAUDEAU
Thèse 3ème cycle ,Orsay 1970.

17 T.B. TRUONG, A.BERNAS
J. of Phys.Chem. 76, 3894, 1972.

18 J. BLAIS, M. GAUTHIER
Chem.Phys. Letters 16, 68, 1972.

19 R.S.ALGER, T.H. ANDERSON, L.A. WEBB
J. Chem.Phys. 30, 695, 1959.

20 J.E. BENNETT, B. MILE, A. THOMAS
J.Chem.Soc. A, 1393, 1967.

21 A. EKSTROM, J.E. WILLARD
J. Phys.Chem. 72, 4599, 1968.

22 Y. NAKATO, N. YAMAMOTO, H. TSUBOMURA
Bull. of Chem.Soc.Jap. 40, 2480, 1967.

23 A.BERNAS, R. BENSASSON, M.C. PERAUDEAU et J. RONCIN
Communication privée.

24 J.E. BENNETT, B. MILE, A . THOMAS
J.Chem.Soc. A, 1399, 1967.

25 F.S. DAINTON, G.A. SALMON, P. WARDMAN
Chem.Com. 1174, 1968.

26 A.BERNAS, D.GRAND, C.CHACHATY
Chem.Com. 1667, 1970.

27 C. CHACHATY, E. HAYON
J.Chimie Physique 61, 1115, 1964.

28 J.W. FLETCHER, P.J. RICHARDS, W.A. SEDDON
Can.J.Chem. 48, 1645 , 1970.

29 F. TISSIER
Thèse 3ème cycle Orsay 1975.

30 I.A. TAUB, L.M. DORFMAN
JACS 84, 4053, 1962.

31 A. HABERSBERGEROVA, Lj.JOSIMOVIC, J. TEPLY
T F S 66, 669, 1975.

32 V.G. VASILEV, N.V. VEREIN, A.K. PISKUNOV
High Energy Chem. 6, 374, 1973.

33 C.CHACHATY, D. SCHOEMAKER, R. BENSASSON
Photochem.,Photobiol.,12,317,1970.

C H A P I T R E IV

LE PHOTOBLANCHIMENT

Les électrons stabilisés peuvent être libérés de leurs pièges par une excitation optique ou thermique , comme l'attestent la diminution et même la disparition de la bande d'absorption optique caractéristique des électrons solvatés.

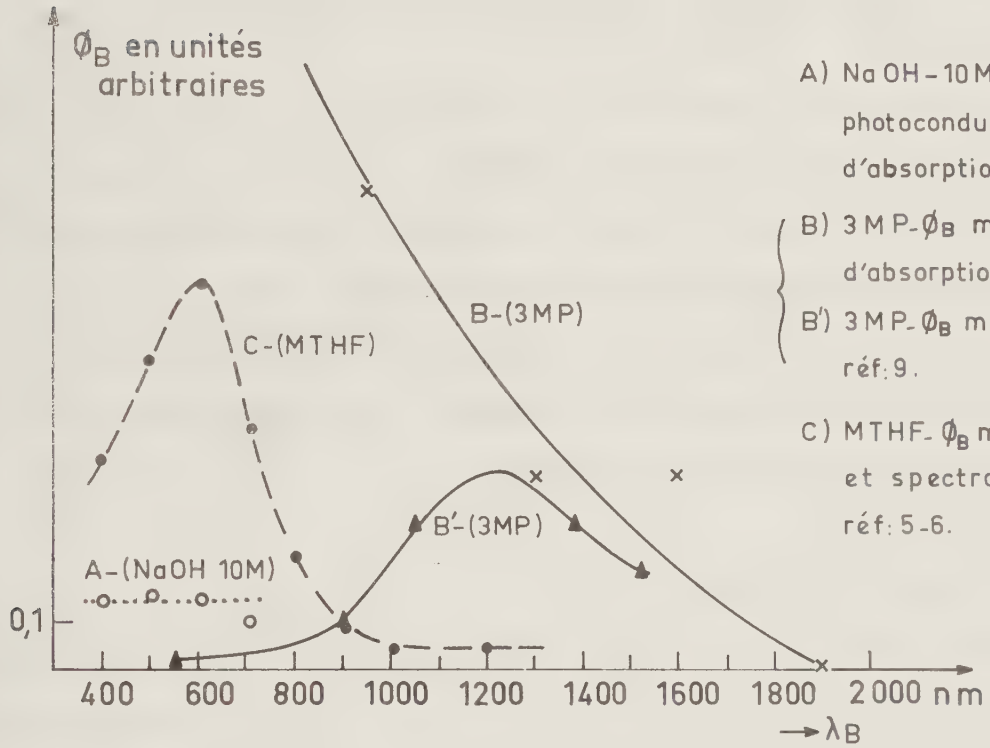
Par élévation de la température de l'échantillon, les électrons sont libérés de leurs puits de potentiel, dès qu'apparaissent certains mouvements des molécules qui constituent les parois du piège et nous avons évoqué (page 61) la coïncidence entre les températures de certains pics de thermoluminescence et les températures de transition de phase du solvant rigide ou cristallisé.

Par contre l'excitation optique ou "blanchiment" par des photons d'une énergie suffisante conduit à l'extraction de l'électron de sa cavité, sans détruire cette dernière ; l'électron ainsi photoexcité vers la bande de conduction et mobilisé (e^-_m) donne lieu à un photo-courant.

La plupart des auteurs s'accordent à penser que le dépiégeage de l'électron, schématisé par $e^-_s \xrightarrow{h\nu} e^-_m$ s'effectue par un processus monophotonique : la variation du nombre d'électrons dépiégés en fonction du flux I_o de la lumière excitatrice suit une loi en I_o^1(1)(2) . Seul KEVAN (3)(4) pour une matrice de MTHF irradiée par γ a observé une variation en I_o^1 ou I_o^2 selon que l'excitation était induite par des photons visibles ou I R et a suggéré l'existence d'un état intermédiaire excité et lié de l'électron qui interviendrait dans le mécanisme de dépiégeage optique. Cette possibilité d'un état intermédiaire dans le MTHF a été réfutée récemment par WILLARD (2) qui observe une loi en I_o^1 lorsque le faisceau de lumière excitatrice est bien monochromatique et une loi en I_o^2 lorsque les photons de longueur d'onde supérieure à 1300nm ne sont pas éliminés. Dans ce dernier cas , il note qu'une excitation IR continue conduit à une élévation de température de l'échantillon (8° en 15 sec) et pour ces longueurs d'onde conclut à la simultanéité d'un dépiégeage optique et thermique.

Au moment où nous avons commencé cette partie de notre travail, quelques mesures de rendement quantique de photodépiégeage ϕ_B - où ϕ_B désigne le nombre d'électrons dépiégés rapporté au nombre de photons absorbés- avaient été effectuées pour des matrices vitreuses telles que le MTHF(5,6) le 3MP(8,9) et la glace alcaline 10M(7). Comme le montre la figure 1, l'allure des

Fig.1-Variation du rendement quantique de photodépiégeage ϕ_B en fonction de la longueur d'onde de blanchiment λ_B dans différentes matrices vitreuses à 77 K.



A) NaOH-10M / H_2O . ϕ_B mesuré par photoconduction et spectroscopie d'absorption optique réf:7.

B) 3MP-ϕ_B mesuré par spectroscopie d'absorption optique réf:8.

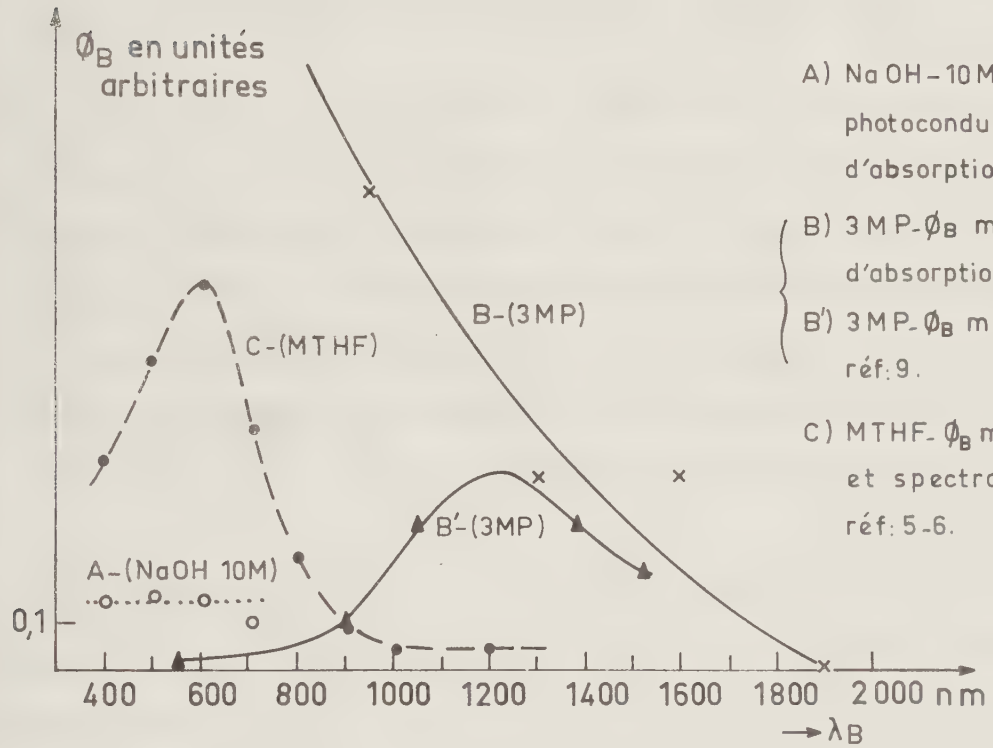
B') 3MP-ϕ_B mesuré par photoconduction réf:9.

C) MTHF-ϕ_B mesuré par photoconduction et spectroscopie d'absorption optique réf:5-6.

La plupart des auteurs s'accordent à penser que le dépiégeage de l'électron, schématisé par $e^-_s \xrightarrow{h\nu} e^-_m$ s'effectue par un processus monophotonique : la variation du nombre d'électrons dépiégés en fonction du flux I_o de la lumière excitatrice suit une loi en I_o^1(1)(2) . Seul KEVAN (3)(4) pour une matrice de MTHF irradiée par γ a observé une variation en I_o^1 ou I_o^2 selon que l'excitation était induite par des photons visibles ou I R et a suggéré l'existence d'un état intermédiaire excité et lié de l'électron qui interviendrait dans le mécanisme de dépiégeage optique. Cette possibilité d'un état intermédiaire dans le MTHF a été réfutée récemment par WILLARD (2) qui observe une loi en I_o^1 lorsque le faisceau de lumière excitatrice est bien monochromatique et une loi en I_o^2 lorsque les photons de longueur d'onde supérieure à 1300nm ne sont pas éliminés. Dans ce dernier cas , il note qu'une excitation IR continue conduit à une élévation de température de l'échantillon (8° en 15 sec) et pour ces longueurs d'onde conclut à la simultanéité d'un dépiégeage optique et thermique.

Au moment où nous avons commencé cette partie de notre travail, quelques mesures de rendement quantique de photodépiégeage ϕ_B - où ϕ_B désigne le nombre d'électrons dépiégés rapporté au nombre de photons absorbés- avaient été effectuées pour des matrices vitreuses telles que le MTHF(5,6) le 3MP(8,9) et la glace alcaline 10M(7). Comme le montre la figure 1, l'allure des

Fig.1-Variation du rendement quantique de photodépiégeage ϕ_B en fonction de la longueur d'onde de blanchiment λ_B dans différentes matrices vitreuses à 77 K.



A) NaOH-10M / H_2O . ϕ_B mesuré par photoconduction et spectroscopie d'absorption optique réf:7.

B) 3MP-ϕ_B mesuré par spectroscopie d'absorption optique réf:8.

B') 3MP-ϕ_B mesuré par photoconduction réf:9.

C) MTHF-ϕ_B mesuré par photoconduction et spectroscopie d'absorption optique réf:5-6.

courbes $\phi_B = f(\lambda_B)$ varie avec la matrice considérée ; nous nous sommes alors efforcés de préciser l'allure et la signification des courbes de photodépiégeage des électrons dans trois matrices de polarité différente (MCH, MTHF, et EtOH) avec les objectifs suivants :

1°) Comparer les courbes $\phi B = f(\lambda_B)$ obtenues après blanchiment des électrons solvatés produits par radiolyse γ du solvant pur ou par photoionisation d'un soluté. Ces deux modes d'excitation se différencient essentiellement par la distribution spatiale des espèces primaires.

En chimie sous rayonnements, les paires d'ions sont concentrées dans des grappes, alors qu'en photoionisation - si l'on tient compte de la concentration faible et de la distribution homogène du soluté- on atteint une répartition plus uniforme des charges dans le milieu. La nature et la concentration des espèces primaires peuvent être différentes. Cette différence peut intervenir sur la compétition entre la réaction de neutralisation des charges et les autres réactions de capture de l'électron solvaté.

2°) Obtenir des informations sur le sort de l'électron photoexcité en comparant les résultats obtenus à partir de différentes techniques d'analyses mises en oeuvre par nous ou par d'autres auteurs: spectrophotométrie d'absorption optique luminescence stimulée optiquement ou photoconduction (6,10).

3°) Comparer les courbes $\phi_B = f(\lambda_B)$ obtenues pour les différents solvants aux spectres d'absorption optique des électrons solvatés, ce qui doit permettre de préciser la nature des transitions optiques en cause et l'origine de la largeur (W 1/2) des bandes d'absorption des électrons solvatés.

Cette bande d'absorption a été interprétée comme

résultant de transitions optiques entre deux états liés de l'électron (bande b-b)(11) , entre un état lié et le continuum (bande b-c)(12) et une combinaison des deux (bandes b.b + b.c.) (5,13,14).

Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, il convient de faire deux remarques : l'une concernant la détermination du rendement quantique ϕ_B et l'autre relative à la spécificité des différentes méthodes d'analyse utilisées.

1° Détermination du rendement quantique ϕ_B

Pour un flux lumineux incident I_o et de longueur d'onde λ_B, le nombre d'électrons $-\frac{d[e^-]}{dt}s$ disparaissant par unité de temps est égal à $-\frac{d[e^-]}{dt}s = -\phi_B I_o(1-e^{-\varepsilon\lambda_B lC_o})$ (1)

où ϕ_B est le rendement quantique de photodépiégeage ou de photodétachement

l, l'épaisseur de l'échantillon en cm

C_d, la concentration initiale des électrons solvatés exprimée en lM^{-1}

$\varepsilon\lambda_B$ le coefficient d'extinction de l'électron à la longueur d'onde de blanchiment λ_B. Par application de la loi de BEER-LAMBERT à une solution d'une concentration en électrons solvatés connue par ailleurs, on peut déduire le coefficient d'extinction ε (voir chapitre III).

Une telle détermination implique cependant que la contribution des électrons à l'absorption soit uniforme dans le domaine spectral considéré.

Par contre , si la bande d'absorption est la résultante de plusieurs composantes, correspondant soit à des transitions électroniques différentes d'un même type d'électrons solvatés, soit à une transition optique donnée pour des électrons répartis dans

différents types de pièges, le coefficient d'extinction ε mesuré ne peut être qu'un coefficient d'extinction moyen. Il s'ensuit que le rendement quantique ϕ_B déterminé à partir de la relation (1) est un rendement quantique "global" de photodépiégeage.

2° Les techniques d'analyse

En ce qui concerne la comparaison des techniques d'analyse, il faut souligner que ces modes d'observation ne diffèrent pas seulement par leur sensibilité, mais qu'ils correspondent à des sorts différents de l'électron photodétaché.

En effet, dans le cas où la disparition des électrons solvatés $(A_o - A)$, avec $A_o = \varepsilon \lambda_{max} C_o$ et $A = \varepsilon \lambda_{max} c$ au temps t, est déterminée d'une façon absolue par la variation de la densité optique au maximum d'absorption des électrons solvatés, cette variation est indifférente au mode de disparition des électrons: recombinaison avec une charge positive, capture par une molécule ou un radical particuliers. Si le dépiégeage est suivi de repiégeages successifs dans des pièges non identiques, on peut assister à une déformation de la bande d'absorption.

Dans ce mode de détermination, ϕ_B est le produit net du dépiégeage et du repiègeage .Il pourra en découler une certaine ambiguité d'évaluation, selon la longueur d'onde d'enregistrement de la densité optique. C'est ainsi que, pour le glace alcaline , KEVAN (7) mesure des ϕ_B différents selon que la décroissance des électrons était mesurée au maximum d'absorption des électrons solvatés ($\phi_B = 0,15$) ou à longueur d'onde de blanchiment λ_B ($0,15 < \phi_B < 0,52$).

Par contre, si l'on mesure la décroissance des électrons par enregistrement de la luminescence stimulée, l'intensité du signal I_{LS} , proportionnelle à la quantité (A_o-A), correspond uniquement aux électrons qui ont disparu par une neutralisation de charges, donnant naissance à une émission lumineuse.
L'intensité de cette émission est elle-même fonction de deux facteurs :

- le rendement de recombinaison ρ de la réaction $A^+ + e^- \longrightarrow A^*$ défini par $\rho = \frac{(A^*)}{(e^-_m)}$ où (e^-_m) représente la concentration des électrons mobiles , ρ dépendant lui-même de l'énergie cinétique communiquée à l'électron photoexcité.

- le rendement de luminescence α qui est égal au rapport du nombre de photons émis au nombre de molécules excitées, et qui traduit la compétition entre les différents modes de relaxation de l'énergie d'excitation électronique : dissociation, conversion interne, émission lumineuse.

Une troisième techniq utilisée pour estimer ϕ_B consiste à mesurer un photocourant. On enregistre alors les électrons capables de vaincre le champ coulombien attractif de l'ion positif et de diffuser du piège jusqu'à l'électrode sous l'influence d'un champ électrique externe. Il est clair qu'on ne peut, par principe, déceler les électrons qui diffusent par effet tunnel soit vers les ions positifs, soit vers des molécules d'intercepteurs. Signalons qu'au cours de ces dernières années, un nombre croissant d'expériences en milieu rigide et à basse température, ont mis en évidence l'importance et la généralité des transferts d'électrons par effet tunnel (15,16,17).

I RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les électrons solvatés étaient produits par radiolyse γ du solvant pur à des doses voisines de $4,65.10^{18}$ eV g^{-1} pour l'éthanol et de $2,3.10^{19}$ eV g^{-1} pour le MCH.

Ils étaient également formés par photoionisation à 313nm de la TMPD dissoute à une concentration de $4.10^{-3} Ml^{-1}$ dans un verre de MTHF et de MCH. Dans le cas de blanchiment à des longueurs d'onde λ_B inférieures ou égales à 800nm et d'une analyse par luminescence stimulée, nous étions gênés par la superposition des bandes d'absorption de l'électron solvaté et de l'anion $TMPD^-$. Aussi, nous avons dû choisir un autre soluté, la DPPD, soluté pour lequel il n'y avait aucun recouvrement entre l'absorption des ions et celle de l'électron solvaté.

Selon la matrice, la concentration avant blanchiment en électrons solvatés était de l'ordre de 1 à $2.10^{-4} Ml^{-1}$ ce qui donnait une densité optique initiale comprise entre 0,1 et 1 à la longueur d'onde de blanchiment λ_B considérée.

Pour ne pas interférer avec le dépiégeage spontané des électrons localisés dans des pièges peu profonds , nous attendions la fin de la luminescence isotherme -50 à 60 minutes-(17) et nous procédions dans la cavité du spectrophotomètre ou du spectrofluorimètre au blanchiment des électrons par une lumière de longueur d' onde variable λ_B (voir chapitre II).

Nous avons mesuré en fonction de λ_B

- la baisse de densité optique $-\Delta DO = (A_o - A)$

au maximum d'absorption des électrons solvatés une diminution de 0,05 de la densité optique étant considérée comme significative.

- l'intensité de la luminescence stimulée (I_{LS}) mesurée à une longueur d'onde d'analyse λ an fixe ; celle-ci correspondait au maximum du spectre de phosphorescence du soluté , dans le cas des expériences de photoionisation.

Après radiolyse γ du MCH pur, la longueur d'onde d'analyse (430nm) correspond au maximum d'émission ; la nature de l'émetteur est cependant encore controversée (18) .

Le rendement quantique de photodépiégeage est égal au rapport

$$- \frac{\Delta DO}{I_a} \quad \text{ou} \quad - \frac{I_{LS}}{I_a}$$

I_a étant le nombre de photons absorbés.

Dans l'évaluation du rendement quantique de photodépiégeage nous avons tenu compte à la fois de la variation du flux de la lumière excitatrice avec λ_B et de la diminution de la concentration en électrons solvatés au cours même du dépiégeage.

Nous avons utilisé comme valeur du coefficient d'extinction à 77K de l'électron solvaté à son maximum d'absorption

$\varepsilon_{1200nm} = 16{,}000\ lM^{-1}cm^{-1}$ pour le MTHF (5)

$\varepsilon_{540nm} = 11{,}000\ lM^{-1}cm^{-1}$ pour l'éthanol (chapitre III)

$\varepsilon_{1600nm} = 30{,}000\ lM^{-1}cm^{-1}$ pour le MCH (19)

A) Variation avec λ_B du rendement quantique de photodépiégeage ϕ_B

La comparaison des deux courbes de la figure 2 relatives au MCH et des deux courbes de la figure 3 relatives à l'éthanol indiquent que la bande d'absorption de l'électron solvaté est plus sensible aux courtes longueurs d'onde de blanchiment ; la même observation avait été faite par DYNE pour une matrice de MTHF(5).

Fig. 2 - Variation de la concentration des électrons solvatés mesurée au λ_{max} en fonction du nombre de photons absorbés. (Matrice MCH vitreux à 77 K).

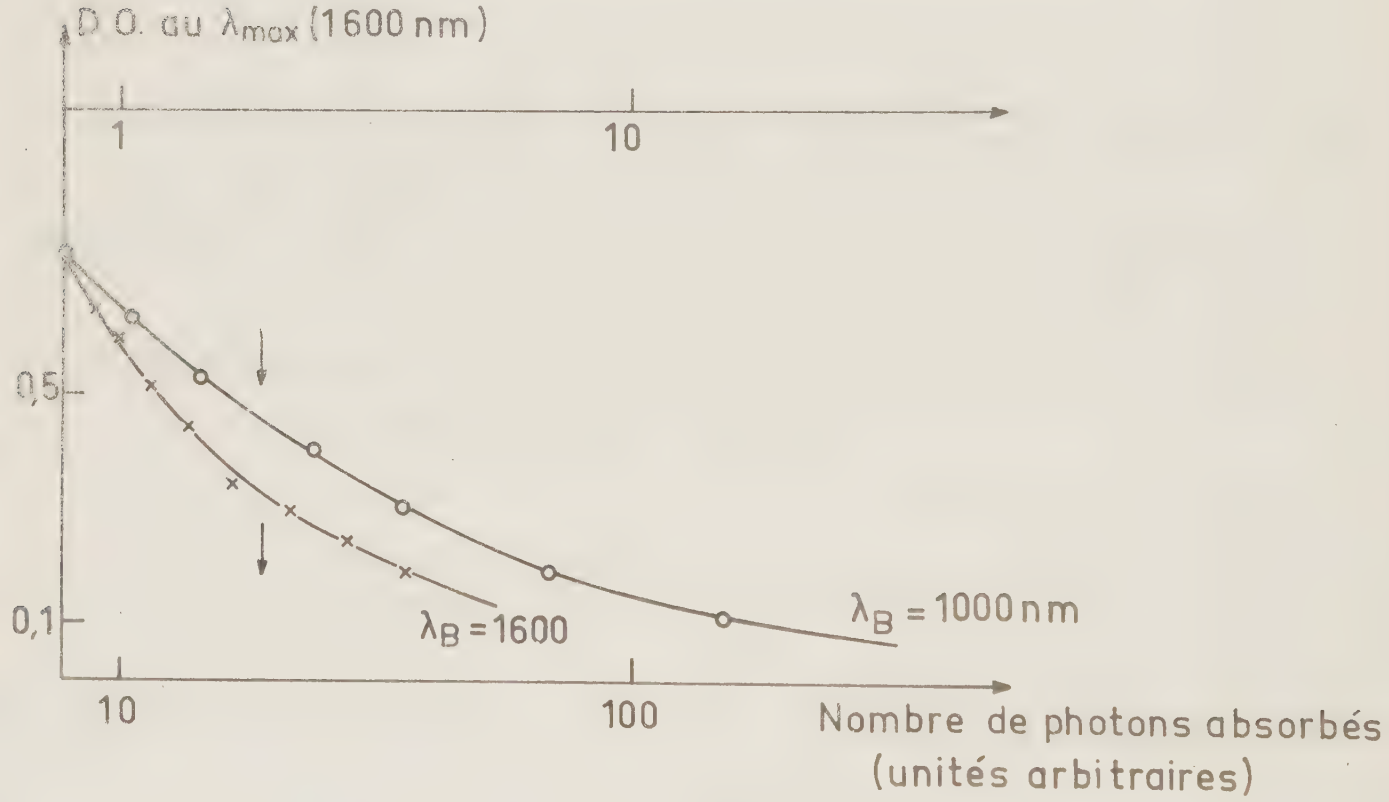
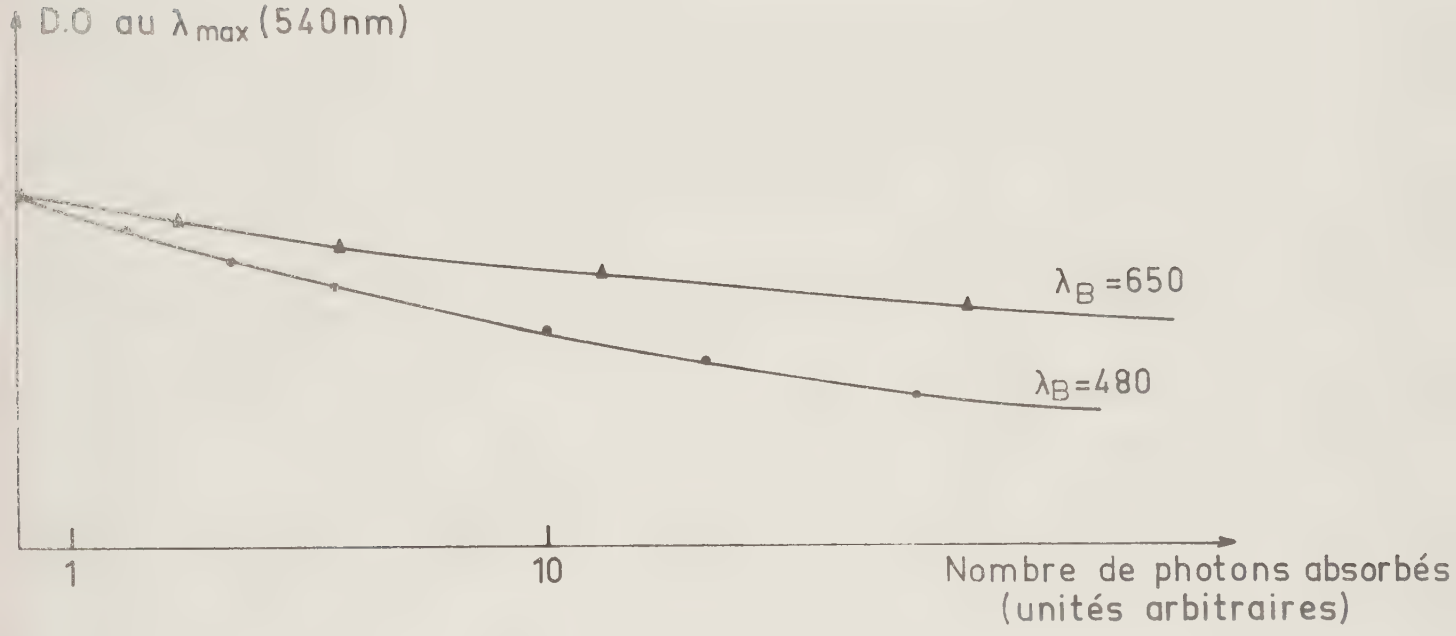


Fig 3 - Variation de la concentration des électrons solvatés mesurée au λ_{max} en fonction du nombre de photons absorbés
Matrice d'EtOH à 77 K.

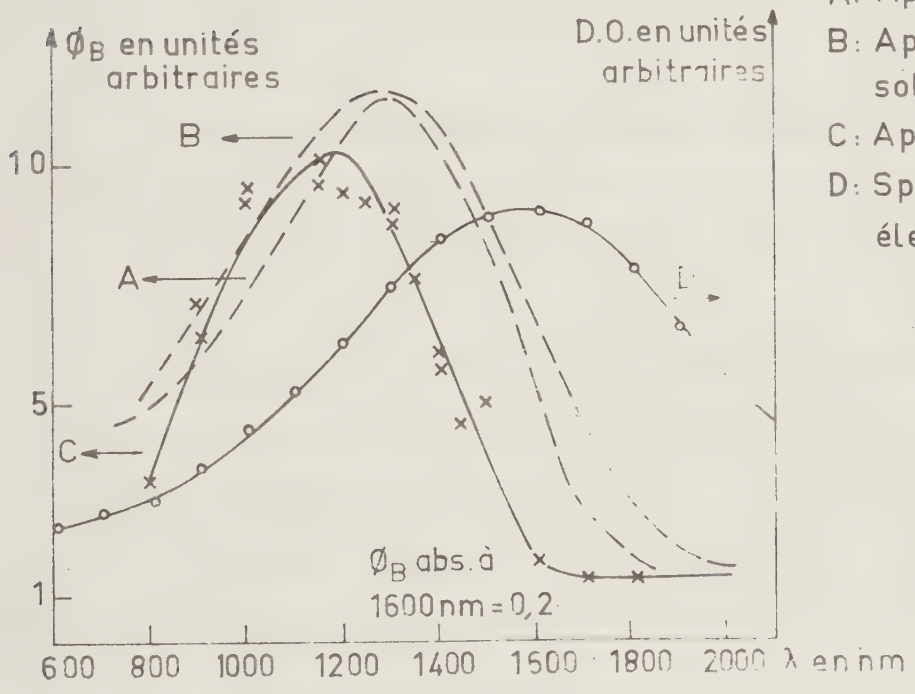


Examinons maintenant de façon systématique la variation $\phi_B = F(\lambda_B)$.

1) Influence du mode de production des électrons solvatés (voie photo ou radiochimique) sur les valeurs relatives de ϕ_B

La figure 4 montre la variation des valeurs relatives de ϕ_B dans une matrice de MCH en fonction de la longueur d'onde de blanchiment λ_B.

Fig.4-Rendement quantique de photodépiègeage mesurée par luminescence stimulée (courbes A et B), et par spectroscopie d'absorption optique (courbe C), dans une matrice de MCH à 77K.



A: Après radiolyse γ du solvant pur.
B: Après photoionisation d'un soluté.
C: Après radiolyse γ du solvant pur.
D: Spectre d'absorption des électrons solvatés.

Le dépiégeage des électrons a été suivi par luminescence stimulée optiquement et les électrons étaient produits soit par radiolyse γ du solvant pur (Figure 4-A) soit par photoionisation d'un soluté (Figure 4-B).

La comparaison des figures 4-A et 4-B montre que le mode de production des électrons n'affecte pas de façon significative les courbes $\phi_B = f(\lambda_B)$. Ceci indique que la distribution des distances mutuelles cation parent-électron ne sont perturbées ni par la nature, ni par la concentration des autres produits de photolyse ou de radiolyse présents dans le milieu. De nombreuxtravaux ont montré que la valeur moyenne de la distance de piégeage est effectivement du même ordre de grandeur dans les expériences de photoionisation ou de radiolyse γ (20,21,22).

2) Influence de la méthode d'analyse sur les valeurs relatives de ϕ_B

La figure 4 résume également les variations $\phi_B = f(\lambda_B)$ observées dans une matrice de MCH, après analyse par luminescence stimulée (fig 4-A) et par spectroscopie d'absorption optique (figure 4-C).

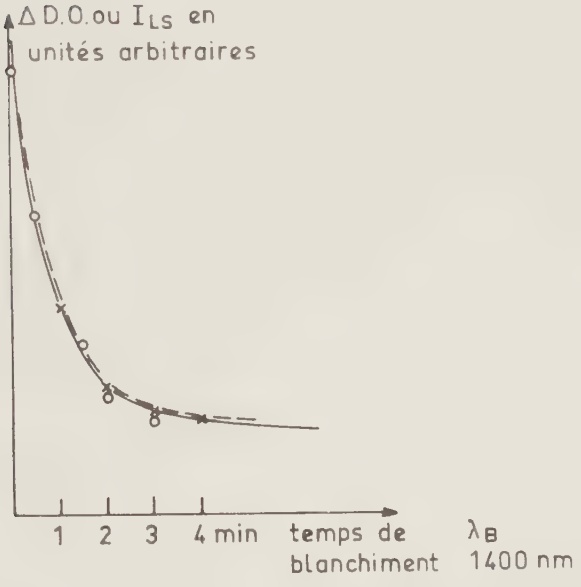
Nous voyons que la concordance entre ces deux techniques d'analyse, si elle n'est pas totale, est néanmoins satisfaisante : la valeur de l'énergie E_m, pour laquelle le rendement quantique est maximum, ne diffère que de 0,08eV ; cette différence est peut être due à des effets de relaxation du verre qui sont importante (23).

Dans cette même matrice, la comparaison de la cinétique de décroissance des électrons solvatés par luminescence stimulée ou par absorption optique (figure 5) suggère que la réaction de neutralisation est le mode principal de disparition des électrons . Ce résultat est en bon accord avec les conclusions de BERNAS et coll. (24).

Fig.5-Cinétique de décroissance des électrons solvatés dans un verre de MCH à 77 K.

o e_s^- formés par radiolyse γ (mesuré par absorption optique)

× e_s^- formés par photoionisation (mesuré par I_{SL}) réf. 23



Sur la figure 6, nous avons regroupé les résultats correspondant à une matrice vitreuse de MTHF à 77 K. Ils sont relatifs d'une part à nos expériences où les électrons solvatés étaient formés par photoionisation de la TMPD ou de la DPPD et l'analyse faite par luminescence stimulée (figures 6-A et 6-B)

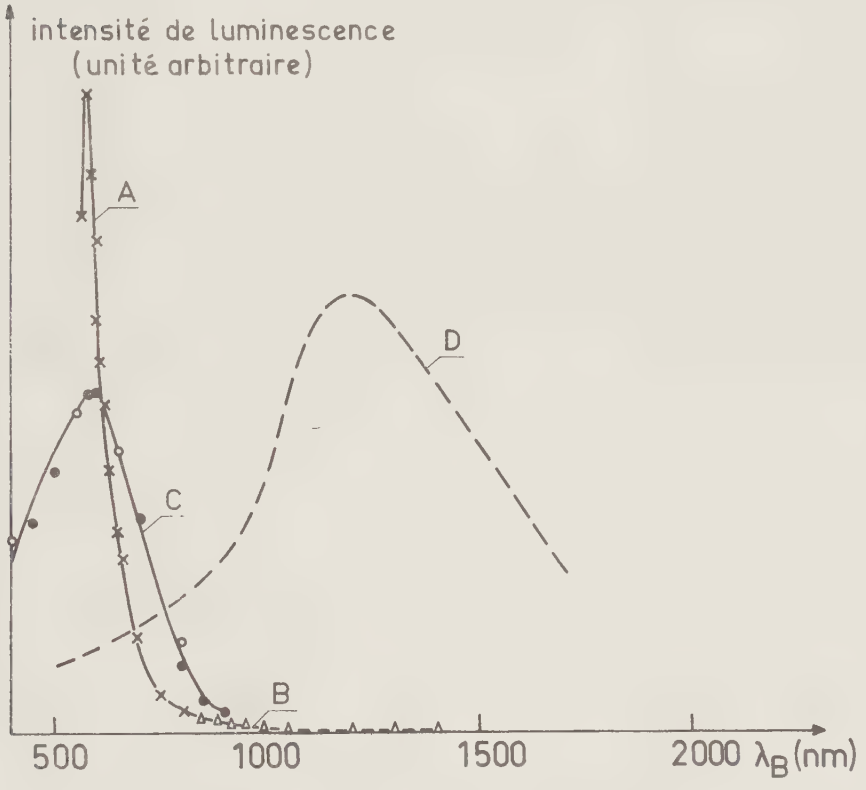
et d'autre part à celles de DYNE où la décroissance des électrons solvatés était suivie par photoconduction (6) ou par spectroscopie d'absorption optique (5) (figure 6-C) après radiolyse γ du solvant pur. Nous voyons que l'accord est satisfaisant entre les différents auteurs et les différentes techniques .

Fig.6-MTHF vitreux à 77K

Rendement quantique ϕ_B de photodépiègeage déterminé par luminescence stimulée après photoionisation de la DPPD (A) et de la TMPD (B).

C-ϕ_B déterminé par photocourant (•) et par diminution de la densité optique au λ_{max} (o) Réf: 5-6

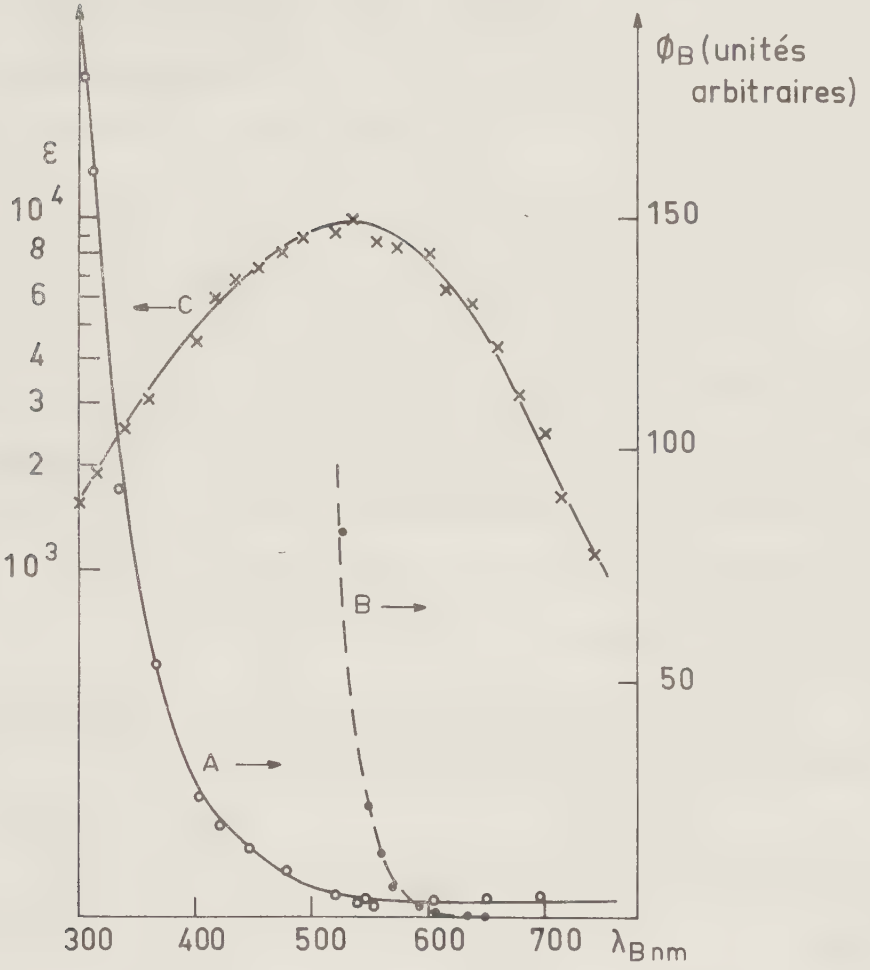
D-Spectre d'absorption de l'électron solvaté.



Sur la figure 7 , nous avons représenté la variation avec λ_B du rendement quantique de dépiégeage ϕ_B pour une matrice d'éthanol pur irradiée aux γ . Nous avons mesuré la consommation des électrons photoexcités par spectroscopie d'absorption optique (figure 7-A). Dans le domaine de longueurs d'onde compris entre

650 et 500nm, TRUONG (41) a trouvé récemment par luminescence stimulée une variation identique (figure 7-B)

Fig. 7 - Ethanol vitreux à 77K.
A : $\emptyset_B$ déterminé par diminution de la densité optique au λ_{max}.
B : $\emptyset_B$ déterminé par luminescence stimulée réf: 41.
C : Spectre d'absorption de l'électron solvaté.



L'observation d'une luminescence stimulée après radiolyse γ de l'éthanol pur montre que le blanchiment optique des électrons solvatés peut conduire à une réaction de neutralisation luminescente selon

$$CH_3CH_2OH_2^+ + e^- \longrightarrow CH_3CH_2OH^* + H^\cdot$$

Ce résultat n'est pas en opposition avec l'attachement électronique de l'électron sur les molécules d'éthanol dont nous avons parlé au chapitre 3. Pour une autre matrice alcoolique, MOAN et STEEN (38) avaient estimé par une analyse RPE que seulement 0,1% des électrons solvatés participaient à une réaction de neutralisation.

En résumé, les différentes déterminations de ϕ_B concourent à montrer qu'indépendamment de la matrice, du mode de formation des électrons et de la technique d'analyse utilisée , on peut distinguer trois régions spectrales dans les courbes $\phi_B = f(\lambda_B)$:

a) un domaine de longueurs d'ondes pour lequel ϕ_B reste faible et constant .

b) une région où ϕ_B croît avec l'énergie des photons excitateurs . La brusque augmentation de ϕ_B est observée à une énergie seuil E_s, très voisine de l'énergie $\frac{hc}{\lambda max}$ du maximum d'absorption des électrons solvatés dans le cas du MCH et de EtOH. Pour le MTHF, la valeur de E_s est légèrement supérieure à celle du maximum d'absorption.

c) une région où ϕ_B décroît, bien que l'énergie des photons incidents continue à augmenter. Pour l'éthanol, nous n'avons pas relevé de maximum et ce ,jusqu 'à des énergies de 4eV ; il n'est pas exclu que ce maximum existe et soit situé dans le proche ultra-violet.

La même allure de courbe $\phi_B = f(\lambda_B)$ et avec $E_s = \frac{hc}{\lambda max}$ a été relevée pour d'autres matrices comme le dipropyléther (25), le

méthanol(11), l'éthylène glycol/H_2O- 50-50 en volume (26) 5M CO_3K_2 aqueux (27), la glace cristalline (18) et les amines(29).

Le 3-méthylhexane (4) présente le même comportement que le MTHF, c'est-à-dire que l'énergie seuil est supérieure à $\frac{hc}{\lambda_{max}}$.

Bien que le rendement quantique ϕ_B dépende de λ_B, nous n'observons qu'une très faible déformation du spectre d'absorption optique après blanchiment aussi bien dans le MTHF, le MCH et l'EtOH. HAMILL(30) et KAWABATA(28) avaient déjà signalé une décroissance uniforme du spectre d'absorption après un blanchiment optique des électrons solvatés dans l'éthanol vitreux ou la glace cristalline.

B) Rendement quantique absolu ϕ_B de photodépiégeage dans une matrice vitreuse de méthylcyclohexane ou d'éthanol.

Nous avons déterminé pour ces deux matrices les rendements quantiques initiaux et absolus $\phi_B$abs.

En tenant compte des erreurs inhérentes à la détermination du flux incident sur la surface de l'échantillon, du coefficient d'extinction de l'électron solvaté et de leur concentration, nous ne pensons pas atteindre sur la valeur de ϕ_B une précision supérieure à 30%.

Dans le cas du MCH vitreux, la valeur de ϕ_B abs oscille autour de 0,2 pour λ_B=1600nm et atteint l'unité pour λ_B= 1250nm. La valeur de ϕ_B au seuil est du même ordre de grandeur que celle trouvée par HAMILL(8) à 1600nm pour un autre verre non polaire (3MP) où ϕ_B abs à cette longueur d'onde est égal à 0,4.

Pour l'éthanol vitreux , le rendement ϕ_B abs est de l'ordre de 3.10^{-3} à 540nm et nous voyons d'après la figure 7 que $\phi_B$abs atteint 0,15 à 380nm. Des valeurs de ϕ_B aussi faibles ont été mesurées pour la glace cristalline (28) où ϕ_B près du seuil est de 6.10^{-3} et de 0,18 à 400nm , et dans un verre d'éthylène glycol-eau (1) où ϕ_B est égal à 0,012 pour un blanchiment à 436nm. Pour deux autres matrices polaires, des valeurs supérieures de ϕ_B près du seuil ont été obtenues ; 0,06 pour le méthanol vitreux (31) et 0,03 pour le n-propanol (32).

Par ailleurs, les résultats de DYNE(6) pour le MTHF montrent que la valeur de ϕ_B abs est de l'ordre de 10^{-2} au voisinage du seuil et croît jusqu'à un maximum de 0,13.

D'après la dispersion des valeurs de $\phi_B$abs mesurées dans les matrices alcooliques , nous ne pouvons conclure à une variation systématique de ϕ_B en fonction de la polarité de la matrice. Cependant la faible valeur de ϕ_B abs déterminée près du seuil ou au maximum E_m dans le cas de l'EtOH ou du MTHF, pourrait indiquer que la probabilité de repiégeage dans un piège identique ou non y est plus élevée que dans les matrices d'hydrocarbures saturés. Effectivement DYNE(5) pour le MTHF observe une augmentation du rendement quantique ϕ_B en présence d'intercepteurs.

Une seconde cause pourrait être aussi à l'origine de la valeur de ϕ_B inférieure à l'unité ; nous y reviendrons dans la discussion .

II DISCUSSION

1°) Comparaison des différentes méthodes d'analyse

Dans le cas d'une matrice de MTHF, où l'on dispose de mesures d'absorption optique, de luminescence stimulée et de photocourants, nous voyons que les variations $\phi_B = f(\lambda_B)$ sont identiques ; en particulier , elles présentent la même énergie seuil et le même maximum. Ceci est vrai également quel que soit le mode de production des électrons .

Il en est de même pour le MCH et l'EtOH où les mêmes variations de ϕ_B en fonction de λ_B sont observées par luminescence stimulée et par spectroscopie d'absorption optique . La comparaison des ϕ_B mesurés par ces deux dernières méthodes nous permet d'établir de façon semi-quantitative que le rendement de la réaction de neutralisation $A^+ + e^- \longrightarrow A^*$, défini page 99 est constant , quelle que soit la valeur de la longueur d'onde de blanchiment λ_B , c'est-à-dire quelle que soit l'énergie cinétique de l'électron dépiégé.

2°) Signification de l'énergie seuil E_s

Il apparait donc que les trois techniques d'analyse utilisées permettent , indépendamment du sort de l'électron mobilisé , d'atteindre la même étape primaire : <u>l'excitation de l'électron solvaté vers un état conducteur</u>. L'énergie seuil E_s doit donc correspondre à l'énergie de la transition niveau fondamental $\longrightarrow$ niveau inférieur de la bande de conduction.

Ajoutons enfin que , pour le méthanol vitreux , ALFIMOV(10) a décelé un photocourant pour des longueurs d'onde inférieures à 530nm.

Bien que la concordance entre les deux techniques d'analyse soit moins parfaite pour le MCH que pour les deux autres matrices, il semble raisonnable de penser que le seuil E_s déterminé par spectroscopie d'absorption optique correspond aussi à une énergie de photoionisation de l'électron solvaté.

L'examen des courbes $\phi_B = f(\lambda_B)$ montre qu'il est également possible de dépiéger les électrons solvatés à des énergies $h\nu_B$ inférieures à l'énergie seuil E_s.

Dans ce domaine, la valeur faible et constante du rendement quantique de dépiégeage indique que la majorité des électrons photoexcités restent piégés soit dans leur cavité initiale , soit dans un piège équivalent .

Les électrons qui disparaissent pour ces énergies $h\nu_B$ inférieures à E_s ne seraient pas en fait extraits de leur puits de potentiel ; ils diffuseraient par effet tunnel vers le cation ou une molécule neutre. Notons que cette diffusion de l'électron peut se produire soit à partir d'un état excité de l'électron , soit par relaxation du piège , relaxation permise par la dissipation de l'énergie électronique.

3°) Transition directe ou indirecte de l'électron dans le continuum d'ionisation ?

Cette excitation vers un état conducteur peut résulter soit d'une transition directe de l'électron dans le continuum d'ionisation soit d'une transition vers un état excité autoionisant. La différence essentielle entre ces deux alternatives réside dans le fait que l'état autoionisant possède une certaine durée de vie : il peut donc se désactiver vers le niveau fondamental sans donner lieu à une ionisation.

On pourrait de cette façon interpréter des valeurs de ϕ_B inférieures à l'unité , mais nous avions vu précédemment qu'un re-piégeage de l'électron mobilisé peut également rendre compte des faibles valeurs de ϕ_B.

Un autre critère proposé par KEVAN (39) pour trancher entre les deux mécanismes réside dans l'allure même de la courbe $\phi_B = f(\lambda_B)$. Pour une transition indirecte, on s'attendrait à ce que la section efficace de photoionisation atteigne un plateau quand $h\nu_B$ augmente ; par contre, la théorie (39) montre que pour une transition directe vers le continuum , la section efficace d'ionisation devrait atteindre un maximum E_m puis décroître et que la différence d'énergie entre E_m et E_s est d'autant plus grande que le milieu est plus polaire. C'est ce que nous avons expérimentalement observé comme l'illustre le tableau I .

Tableau I

Energies E_s et E_m pour des matrices vitreuses d'EtOH, de MTHF et de MCH.

Matrice	E_s(eV)	E_m(eV)	$E_m - E_s$(eV)
EtOH	2,3	4	1,6
MTHF	1,38	2,06	0,68
MCH	0,77	1,05	0,28

4°) Transitions électroniques correspondant au spectre d'absorption de l'électron solvaté.

Si toute photoexcitation de l'électron entrainait la production d'un photocourant, le spectre d'absorption optique traduirait une transition de l'électron entre un état fondamental lié et le continuum d'ionisation ; dans ces conditions , ϕ_B devrait être constant pour toutes les fréquences de la bande d'absorption .

En fait, cette situation n'est rencontrée que dans le cas des glaces alcalines (7). Nos résultats expérimentaux montrent au contraire une forte dépendance de ϕ_B en fonction de λ_B , ce qui concorde avec la suggestion que le spectre d'absorption optique est en fait l'enveloppe de plusieurs bandes d'absorption , seules celles situées vers les grandes fréquences correspondent à la transition d'un état lié vers le continuum d'ionisation.

Des arguments en faveur d'une telle interprétation de la bande d'absorption optique sont apportés par les traitements proposés par HAMILL (13) , LUGO et DELAHAY(14), SHIDA(40). Ces différents auteurs, par des approches empiriques ou semi-empiriques ont tenté de rendre compte de l'asymétrie du spectre d'absorption de l'électron solvaté.

HAMILL (13) , sur la base de l'évolution temporelle du spectre d'absorption optique de l'électron solvaté dans le 3-méthylhexane effectue une décomposition de la bande d'absorption en une (3-méthylpentane) ou deux gaussiennes (MTHF) ; ces gaussiennes, soustraites du spectre d'absorption expérimental , conduisent à une deuxième ou troisième composante . Le spectre d'absorption de l'électron solvaté serait ainsi l'enveloppe

- d'une transition 1s ⟶ 2p entre deux états liés (fondamental et excité de l'électron), traduite par la ou les courbes de Gauss.

- d'une transition de l'état fondamental lié vers le continuum d'ionisation, transition présentant un seuil E_s.

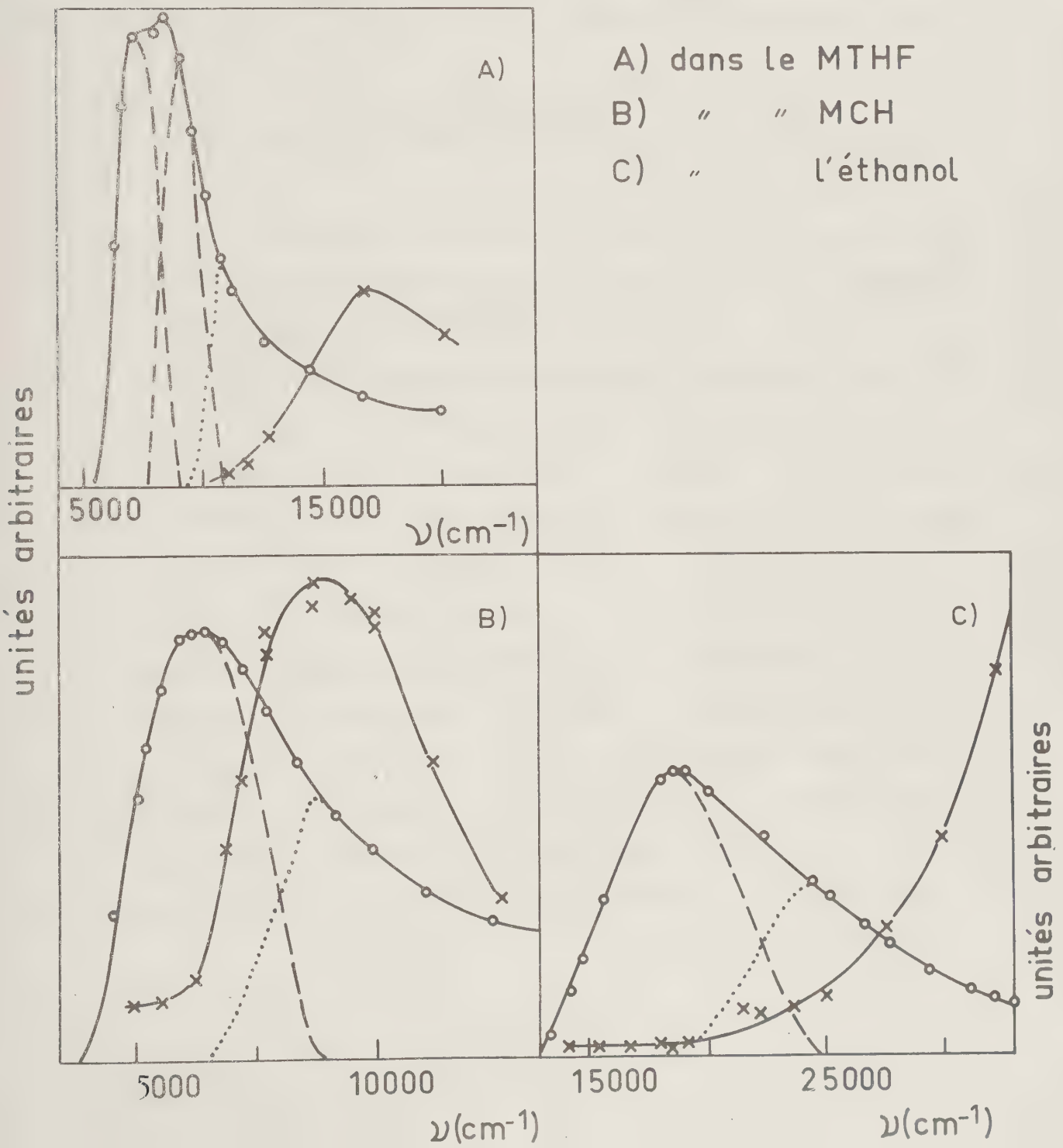
Dans le modèle suggéré par LUGO et DELAHAY(14), le spectre d'absorption expérimental est comparé à la somme d'une ou plusieurs fonctions de Gauss pour les transitions état fondamental lié ⟶ état excité lié (bandes b-b) et une fonction P ~~de type hydrogénoïde~~ pour la transition état lié fondamental⟶ continuum d'ionisation (bandes b-c).

Par la même approche, SHIDA(40) constate que l'exitence d'une transition optique état lié ⟶continuum , à côté d'une transition entre deux états liés , conduit à une asymétrie du spectre d'absorption.

Dans ce travail, nous avons appliqué aux trois matrices étudiées le traitement empirique suggéré par HAMILL. La construction géométrique consiste en une réflexion de l'absorption aux faibles fréquences autour de l'axe passant par le maximum d'absorption : on obtient ainsi la bande b-b; la bande b-c résulte de la différence entre le spectre d'absorption expérimental et celui de la bande b-b. Dans le cas particulier du MTHF , HAMILL(13) suggère que la faible structure observée serait due à deux types de pièges , présentant chacun un état excité différent .

Une telle décomposition, en fonction de l'énergie, est représentée sur la figure 8. L'examen de cette figure nous montre :

Fig. 8 - Décomposition (- - -) de la bande d'absorption de l'électron solvaté selon la réf (13) et rendement quantique (×——×) ϕ_B de photodépiègeage.



a) qu'il y a un recouvrement entre les bandes d'absorption correspondant aux transitions optiques b-b et b-c.

b) que le seuil de la transition état fondamental→continuum se situe respectivement à 6250cm^{-1} pour le MCH, à 11000cm^{-1} pour le MTHF et 18500 cm^{-1} pour l ' éthanol.

Comme en témoigne le tableau II , nous voyons que ces valeurs d'énergie seuil E_s sont en excellent accord avec celles que nous avons déterminées directement.

Tableau II

Energie des maxima d'absorption $\frac{hc}{\lambda_{max}}$ et des seuils E_s des électrons solvatés à 77 K.

Matrice	$\frac{hc}{\lambda_{max}}$ (eV)	E_s(eV) expérimental	E_s(eV) décomposition graphique
Ethanol	2,3	2,3	2,3
MTHF	1,03	1,38	1,36
MCH	0,77	0,77	0,77

Nous remarquons que pour le méthylcyclohexane et l'éthanol, les énergies des maximums d'absorption et des seuils E_s coïncident, ce qui semble signifier que le maximum d'absorption correspond à une transition 1s ⟶ 2p, transition pour laquelle le niveau d'énergie 2p est très proche du niveau inférieur de la bande de conduction. Pour le MTHF, la transition 1s ⟶ 2p se situe à 0,35eV en dessous du niveau du continuum.

En conclusion , la détermination expérimentale de l'énergie seuil E_s par les expériences de photoblanchiment corroborent les suggestions antérieures , selon lesquelles la bande d'absorption des électrons solvatés résulterait de deux types de transition optique : l'une entre deux états liés de l'électron (bande b-b) l'autre entre l'état fondamental et le continuum d'ionisation (bande b-c) . Inversement, la décomposition de la bande d'absorption en ces deux composantes permet de rendre compte du fait qui paraissait à priori une coïncidence : l'énergie de E_s très voisine de celle de $\frac{hc}{\lambda_{max}}$. Cette situation que nous avons rencontrée pour l'éthanol et le méthylcyclohexane vaut également pour un certain nombre de matrices : le méthanol(11) , la glace cristalline (18), les amines (29).

La contribution d'une transition b $\longrightarrow$ c à la bande d'absorption des électrons solvatés permet de comprendre la largeur et l'asymétrie de cette dernière.

Il faut enfin souligner que cette interprétation ne contredit pas , mais complète la conception suivant laquelle il existe une distribution des caractéristiques des pièges : profondeurs, distances électron-cation, nombre et disposition des molécules de solvant qui constituent la première couche de solvatation . Cette distribution de différents types de pièges serait elle-même à l'origine de la largeur des deux bandes b-b et b-c .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

I H.B. STEEN ,J.MOAN
J.Phys.Chem.76,3366,1972.

2 G.C. DISMUKES, S.L. HAGER, G.H. MORINE,J.E. WILLARD
J.Chem.Phys. 61, 426, 1974.

3 T.HUANG, I. EISELE, D.P. LIN,L.KEVAN
J.Chem.Phys. 56, 4702, 1972.

4 T.HUANG ,L.KEVAN
JACS, 95,3122, 1973.

5 P.J.DYNE,O.A.MILLER
Can.J.Chem. 43,2696, 1965.

6 K.F. BAVERSTOCK,P.J. DYNE
Can.J.Chem.48 , 2182, 1970.

7 H.HASE,L.KEVAN
J.Chem.Phys. 54, 908, 1971.

8 D.W. SKELLY, W.H. HAMILL
J.Chem.Phys.44,2893, 1966.

9 B. WISEALL,J.E. WILLARD
J.Chem.Phys. 46, 4387, 1967.

10 V.A. SMIRNOV, M.V. ALFIMOV
High Energy Chem.6,156,1972.

11 A.HABERSBERGEROVA, Lj.JOSIMOVIC,J.TEPLY
T F S 66, 656, 1970.

12 T. KAJIWARA, K.FUNABASHI, C. NALEWAY
Phys.Rev. A 6, 808, 1972.

13 W.H. HAMILL
J.Chem.Phys. 53, 473, 1970.

14 R.LUGO,P.DELAHAY
J.Chem.Phys. 57, 2122, 1972.

15 J.R. MILLER
J. Chem.Phys. 56, 5173, 1972.

16 J.R. MILLER
Chem.Phys. Lett. 22,180,1973.

17 F.KIEFFER,C. LAPERSONNE-MEYER, J. RIGAUT
Int.J. Radiat.Phys.Chem. 6,79,1974.

18 B. BROCKLEHURST ,J.S.ROBINSON
Chem.Phys.Lett. 10, 277, 1971.

19 J. LIN, K.TSUJI, F. WILLIAMS
JACS 90, 2766, 1968.

20 M.GAUTHIER, J.BULLOT
J.Chim.Phys. 65, 1226, 1968.

21 M.J. CAPERAN
Diplôme d'Etudes Supérieures, Orsay 1970.

22 J.A. LEONE, W.H. HAMILL
J.Chem.Phys. 49, 5294, 1968.

23 T.B.TRUONG,A.BERNAS
J.Phys.Chem.76, 3894, 1972.

24 T.B. TRUONG,A.BERNAS,J.RONCIN
J.Phys.Chem. 78, 867, 1974.

25 Kh.S.BAGDASARYAN,R.I.MILUTINSKAYA,YU.V.KOVALEV
Int.J. Radiat.Phys.Chem. 6, 465, 1974.

26 J.MOAN
Chem.Phys.Lett.17,565,1972.

27 L.KEVAN
J.Phys.Chem. 76, 3830, 1972.

28 K.KAWABATA
J.Chem.Phys. 55, 3672, 1971.

29 S.NODA,K.FUEKI, Z.KURI
Can.J.Chem. 50, 2699, 1972.

30 W.H.HAMILL
JACS 84,500,1962.

31 F.S. DAINTON et coll.
Proc.Roy.Soc. A 286, 27, 1965.

32 F.S. DAINTON et coll.
Proc.Roy.Soc. A 320, 1,1970.

33 A.BERNAS,D.GRAND,C.CHACHATY
Chem.Commun. 1667, 1970.

34 A. NAMIKI,M.NODA,T. HIGASHIMURA
Chem.Phys. Lett. 23, 402, 1973.

35 L.M. PERKEY, FARHATAZIZ, R.R. HENTZ
Chem.Phys.Lett. 27, 531, 1974.

36 G.E. JOHNSON, W.M.Mc CLAIN,A.C.ALBRECHT
J.Chem.Phys. 43, 2911, 1965.

37 M.MAGAT, F. KIEFFER
Actions Chimiques et Biologiques des Radiations
14ème série 1970.

38 J.MOAN,H.S. STEEN
J.Phys.Chem. 75, 2887, 1971.

39 L.KEVAN,K.FUEKI,D.F.FENG
J.Chem.Phys. 59, 6201, 1973.

40 T.SHIDA, S. INATA, T. WATANABE
J.Phys.Chem.76, 3683, 1972.

41 T.B.TRUONG
A publier.

C H A P I T R E V

MESURES DE L'ABAISSEMENT DU POTENTIEL D'IONISATION EN MILIEU ORGANIQUE RIGIDE.

Il est important de préciser la différence entre la définition du potentiel d'ionisation d'une molécule en phase gazeuse ou en milieu rigide. En phase gazeuse , l'énergie d'ionisation I_g d'une molécule correspond au passage de l'état fondamental à l'état le plus bas du continuum : l'électron peut être rejeté à l'infini avec une énergie cinétique nulle. En milieu rigide, l'électron et le cation sont tous les deux stabilisés dans le milieu à une distance finie r : il en résulte une énergie d'interaction coulombienne, fonction de r et de la constante diélectrique D_{st} du milieu.(voir page 154)

Dans ce travail nous considérons le potentiel d'ionisation en milieu rigide I_{sol} comme l'énergie minimale nécessaire pour produire une paire cation-électron.

C'est sur cette valeur de I_{sol} ainsi définie que nous avons déterminé systématiquement le seuil de photoionisation d'un soluté A dissous dans des solvants rigides variés. Nous avons cherché à préciser l'influence des molécules de solvant environnantes sur la valeur

$$\Delta I = I_g - I_{sol}$$ définie page 14

Nous avons examiné

1°) la valeur de ΔI pour différents solutés, dispersés dans une même matrice .

2°) la polarité de la matrice en introduisant le soluté-TMPD ou tryptophane-dans des milieux de plus en plus polaires : hydrocarbures paraffiniques, MTHF, alcools, mélanges alcool-eau.

3°) La forme de la molécule solvant pour des molécules de polarité équivalente. Nous avions en effet évoqué dans l'introduction que la forme plus ou moins globulaire de la molécule intervient sur un certain nombre de propriétés des électrons en excès ou des systèmes ionisés : en particulier, les rendements radiochimiques en ions libres G_{fi} mesurés en phase liquide (1,2), la mobilité μ_e des électrons produits par radiolyse γ (3,4), la distance de thermalisation x_o des électrons photoéjectés (5,6), la position spectrale du maximum d'absorption (λ max) des électrons solvatés dans les alcools liquides (7) ; toutes ces propriétés traduisent les interactions des espèces chargées avec les molécules neutres du solvant.

FREEMAN(5) avait souligné l'absence d'une corrélation entre la mobilité μ_e ou G_{fi} et le moment dipolaire des molécules, qui est du même ordre de grandeur pour tous les solvants considérés (0,1 Debye) ; il avait interprété l'augmentation de μ_e et de G_{fi} avec la sphéricité de la molécule, en considérant l'anisotropie de la polarisabilité, qui varie, elle , en sens inverse.

Des calculs théoriques (8)(9) prévoyaient également un déplacement vers les faibles énergies de l'énergie $\frac{hc}{\lambda_{max}}$ des électrons solvatés avec la sphéricité de la molécule de solvant.

4°) <u>l'effet de la température et de la phase</u> sur les valeurs expérimentales de ΔI. Nous avons comparé les valeurs de I_{sol} mesurées pour des solutions solides à celles qu'HOLROYD a déterminées en phase liquide (I_{liq}) pour les mêmes systèmes solutés-solvants, par des mesures de photocourant (10).

I - RESULTATS

Dans nos expériences, les espèces chargées (cations et électrons) étaient produites par photoionisation monomoléculaire biphotonique (voir page 13).

Le soluté à une concentration de l'ordre de 10^{-3} $1M^{-1}$, était dissous dans des matrices rigides à 77 K, transparentes aux longueurs d'onde d'excitation.

Dans ces conditions, nous avons rappelé dans le premier chapitre que le potentiel d'ionisation de la molécule soluté I_{sol} se trouve être égal à la somme de deux termes:

- l'énergie du premier état triplet du soluté, soit E_{T_1}

- l'énergie minimaledu second photon, $h\nu_2$ seuil, absorbé par la molécule de soluté dans son état T_1 et susceptible de produire la paire d'ions séparés :

$$I_{sol} = E_{T_1} + h\nu_{2\ seuil}$$

Il faut cependant remarquer que pour de nombreux composés aromatiques, les transitions $S_o \longrightarrow S_1$ et $T_1 \longrightarrow T_j$ sont souvent situées dans le même domaine spectral.Il en résulte que $h\nu_1$ agissant seul peut induire l'ionisation .

En jouant sur le rapport des intensités I_1 et I_2 des deux faisceaux , de sorte que la valeur $\frac{I_2(h\nu_2)}{I_1(h\nu_1)}$ soit au moins égale à 10, nous avons pu diminuer l'ionisation directe du soluté par $h\nu_1$; dans nos résultats expérimentaux nous avons tenu compte de la très faible contribution de $h\nu_1$ en tant que second faisceau.

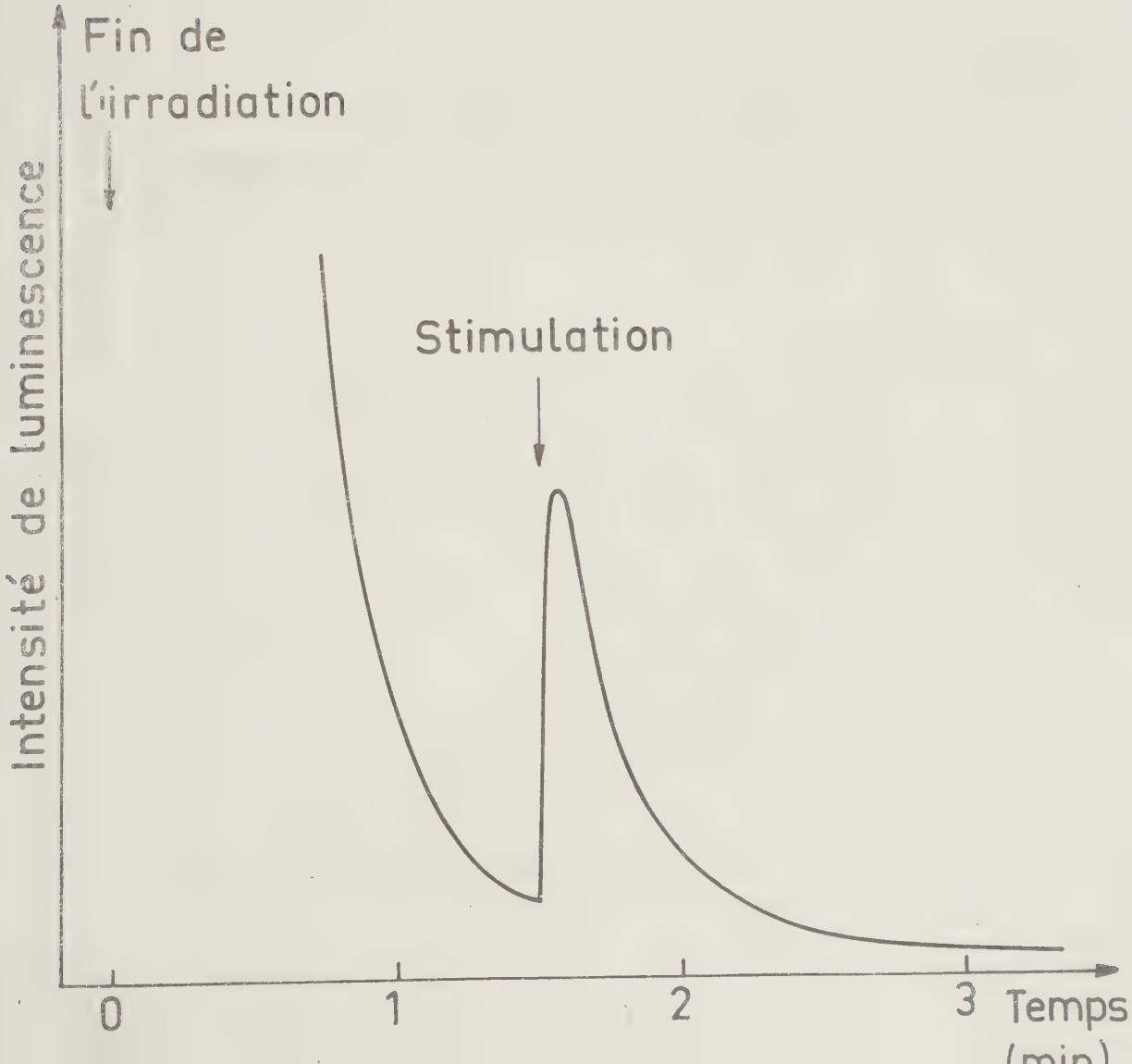
De plus, si les transitions $S_o \longrightarrow S_1$ et $T_1 \longrightarrow T_j$ sont énergétiquement voisines, il devient difficile de distinguer la contribution de chaque faisceau dans ce mécanisme à deux photons : c'est le cas précisément des polyacènes et c'est pourquoi nous avons choisi les amines comme solutés.

Pour déterminer la valeur de cette énergie seuil, nous avons utilisé les deux montages décrits(p.65-67); selon la nature de la matrice étudiée, nous avons mesuré, en fonction de $h\nu_2$, et pour un flux incident constant - soit la concentration en cations, par spectroscopie d'absorption optique ;

- soit la concentration en paires d'ions, en enregistrant la luminescence stimulée globale (I_{SL}) associée

à leur neutralisation. En d'autres termes, par cette méthode, on détecte les paires d'ions A^+-e^-_s , non au stade de leur formation, mais au stade de leur destruction. Nous avons vérifié que la mesure de la hauteur du pic de luminescence stimulée ou son intégration conduisait à la même valeur de seuil, et, par commodité, dans la suite de notre travail , nous avons mesuré la variation de la hauteur du pic de luminescence stimulée en fonction de $h\nu_2$. (figure 1)

Fig.1-Signal de la luminescence de neutralisation après stimulation optique.



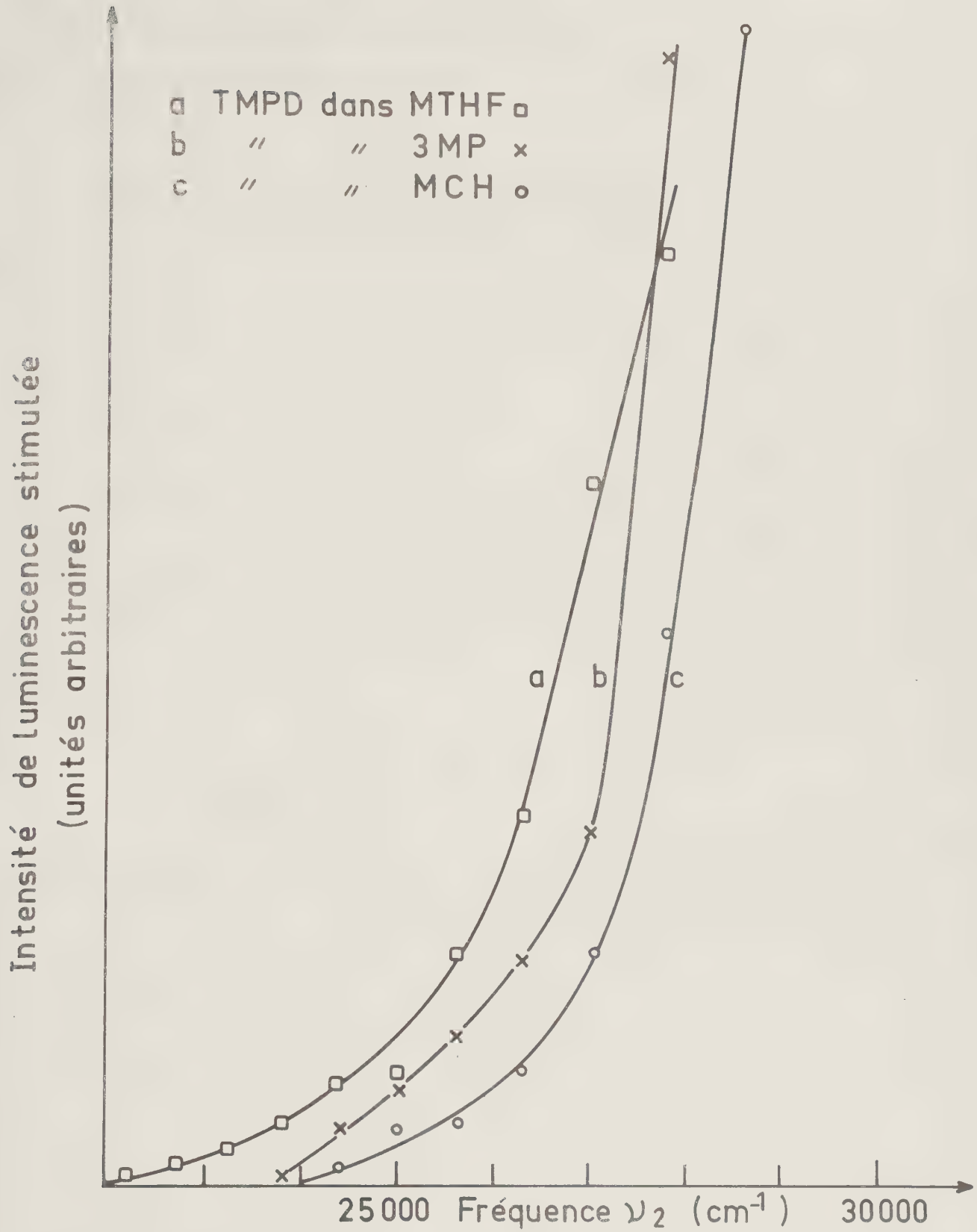
Par rapport à la spectroscopie d'absorption, la technique de la luminescence stimulée présente l'avantage d'être applicable aussi bien en milieu polycristallin que vitreux. Elle peut être par contre limitée soit par l'absence d'électrons solvatés par exemple dans le cas d'un attachement électronique sur les molécules de solvant ou sur des protons si la matrice acide est dissociée, soit par l'existence de processus de neutralisation non luminescents.

1°- Différents solutés incorporés dans une même matrice.

Différents solutés (TMPD, aniline, diphénylamine et triphénylamine) ont été dissous dans une même matrice vitreuse de méthylcyclohexane (MCH).

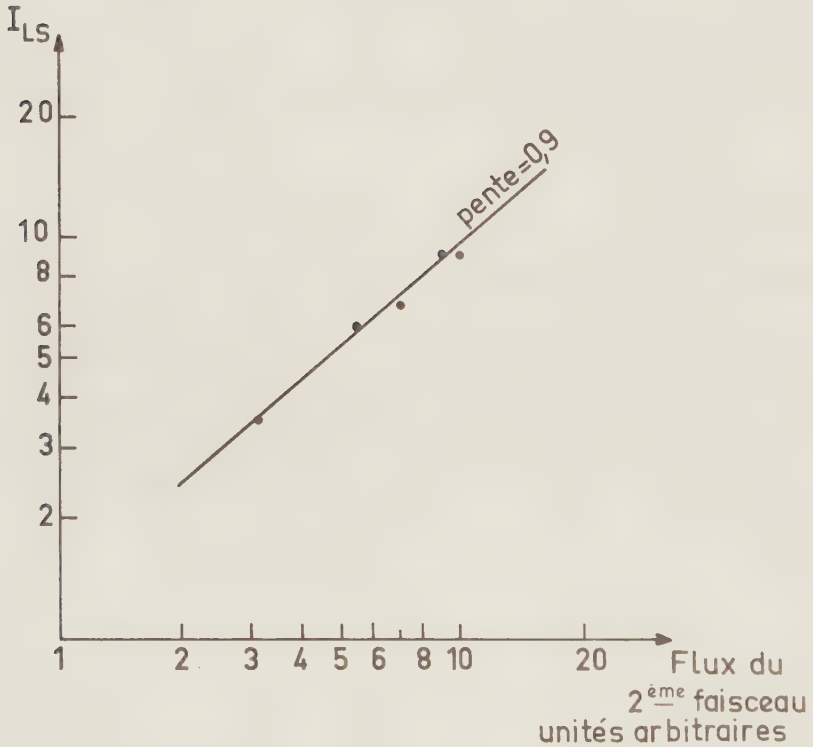
La figure 2 représente les courbes obtenues en portant en fonction de la fréquence ν_2 l'intensité de la luminescence stimulée.

Fig. 2 - Variation de l'intensité de la luminescence stimulée (I_{LS}) en fonction de la fréquence ν_2 du 2ème faisceau.



Nous avons également vérifié que pour une longueur d'onde donnée, l'intensité du pic de stimulation est proportionnelle au flux I_2 du 2ème faisceau, c'est-à-dire que la transition $A(T_1) \xrightarrow{h\nu_2} A^+ + e^-$ est bien monophotonique (figure 3) et que

Fig. 3 -Variation de l'intensité de la luminescence de neutralisation (I_{LS}) en fonction du flux (I) du 2ème faisceau.



la position du seuil était indépendante de l'intensité relative des deux faisceaux, c'est-à-dire du rapport $\frac{I_1}{I_2}$.

Le tableau I indique les valeurs des énergies seuils $h\nu_2$ déterminées par la luminescence de neutralisation pour différents solutés dans une même matrice. La précision de nos mesures permettait une évaluation de l'énergie $h\nu_2$ à 0, 05eV près.

TABLEAU I

Potentiels d'ionisation I_{sol} et valeurs de ΔI correspondantes obtenus pour différents solutés dans un verre de MCH.

Soluté	E_{T_1} (eV)	$h\nu_2$ (eV) $\pm$ 0,05eV	I_{sol} (eV)	I_g (eV) *	ΔI (eV) $\pm$ 0,1eV
TMPD	2,8	2,95	5,75	6,18 6,47	0,86
Aniline	3,32	3,42	6,74	6,75 7,70	0,96
Diphényl amine	3,12	3,31	6,43	7,25	0,82
Triphényl amine	3,04	3,00	6,04	6,86	0,82

* voir page 55

Le potentiel d'ionisation déterminé en phase solide est un potentiel vertical, correspondant à la transition qui obéit au principe de FRANK-CONDON, c'est-à-dire pour laquelle les distances internucléaires de l'ion sont celles de la molécule.

C'est pourquoi, dans le cas particulier de la TMPD, nous avons rejeté la valeur faible de I_g égale à 6,2eV correspondant à un potentiel d'ionisation adiabatique ; pour ce soluté, nous avons pris comme valeur de I_g la valeur moyenne des deux potentiels d'ionisation verticaux , soit 6,61eV.

La dernière colonne du tableau I donne $\Delta I = I_g - I_{sol}$. En tenant compte à la fois des erreurs commises sur la détermination des énergies seuils $h\nu_2$, de E_{T_1} et de I_g, l'abaissement du potentiel

d'ionisation dans une matrice de MCH est de 0,9$\pm$ 0,1eV. Il apparait donc que les écarts correspondant aux différents solutés ne sont pas significatifs et l'on peut considérer que l'abaissement ΔI est caractéristique de la matrice . Un résultat analogue a été obtenu également par JOUSSOT-DUBIEN et coll. (11) pour des polyacènes dissous dans une matrice rigide de BO_2H.

2°- Influence de la polarité du verre sur Δ I

Dans ces expériences, nous avons utilisé deux solutés : la TMPD et le tryptophane . En effet, il n'est pas possible de former le cation $TMPD^+$ par voie photochimique dans des milieux aqueux , car nous assistons immédiatement à l'oxydation chimique de l'amine. Or, STEEN et MOAN (12) avaient observé la photoionisation du tryptophane dans des matrices aqueuses d'éthylène-glycol et eau en proportion 50/50 en volume.

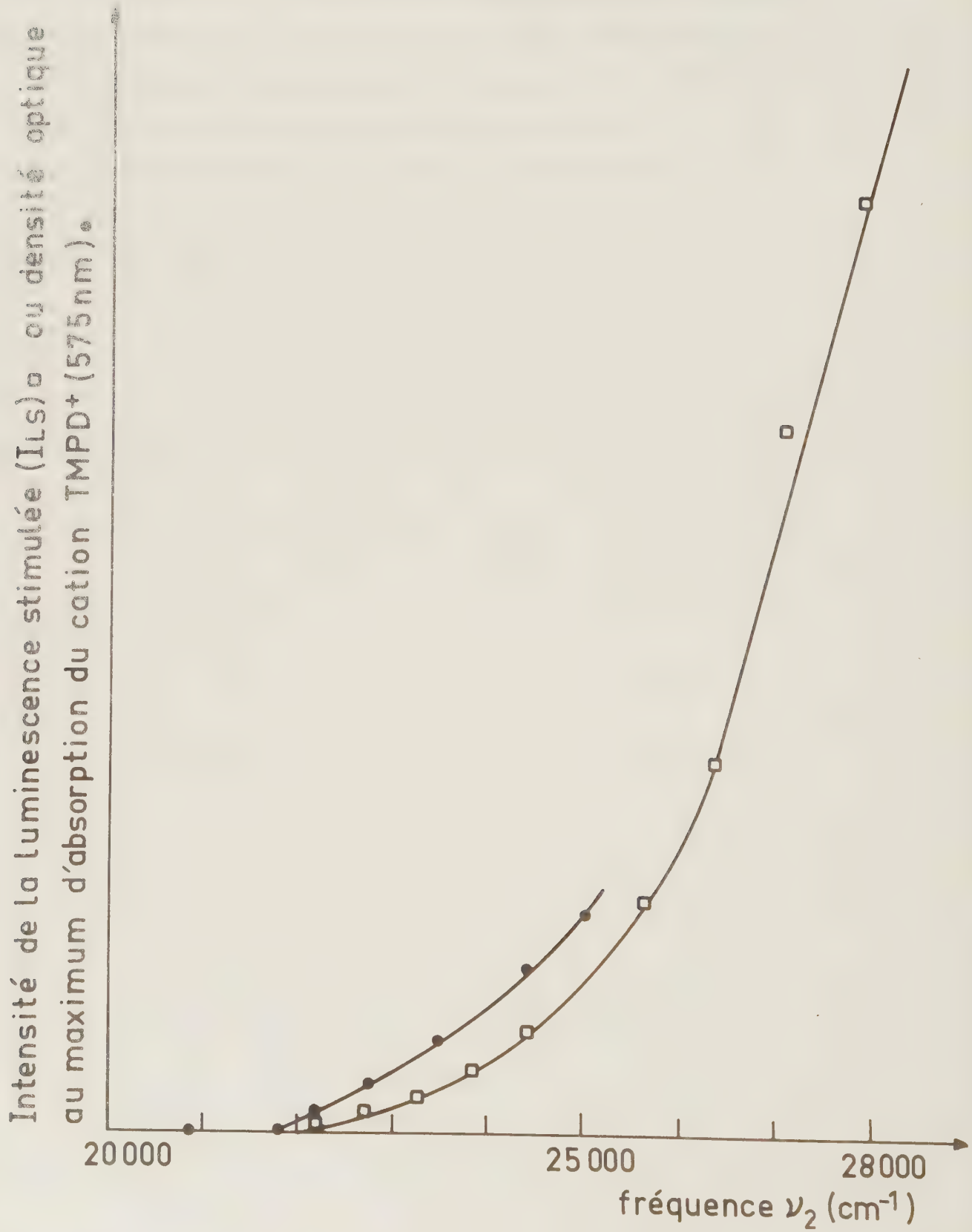
C'est pourquoi pour atteindre des milieux de plus en plus polaires, nous avons fait varier la concentration en eau des mélanges éthylène-glycol eau dans la mesure où nous obtenions un verre transparent (c'est-à-dire 5 à 80% en volume d'eau). Au delà de cette concentration nous avions remarqué la présence de zones opaques dans le verre, zones qui peuvent être à l'origine de la dispersion de nos résultats.

L'étude du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans des mélanges binaires de solvants polaires (13) avait montré la présence d'un seul maximum d'absorption. Cette observation, par opposition aux mélanges binaires de solvants polaires et non polaires (où l' on distingue deux bandes d'absorption) a été tenue comme un

critère d'homogénéité du système.A partir de ces résultats, nous avons considéré que l'addition d'eau à l'éthylène-glycol entrainait une modification continue et progressive de la matrice non seulement à l'échelle macroscopique (modification de la constante diélectrique), mais aussi à l'échelle microscopique, qui doit être prise en considération au niveau de la constitution de la cage de solvatation. En ce qui concerne la constante diélectrique des mélanges éthylène-glycol/eau, celle-ci est une fonction continue mais non linéaire de la concentration en eau(13).

Bien que la technique de luminescence stimulée soit plus sensible que la spectroscopie d'absorption, la figure 4 montre que pour deux systèmes soluté-solvant identiques, les valeurs de I_{sol} sont en bon accord.

Fig. 4-Détermination du seuil I_{sol} de la TMPD dans une matrice vitreuse MTHF à 77 K.



Le tableau II rassemble les résultats obtenus en fonction de la polarité de la matrice.

TABLEAU II

Abaissement du potentiel d'ionisation ΔI en fonction de la polarité de la matrice.

Soluté	Matrice	D_{st} à 298K a)	$\frac{hc}{\lambda max}$ 77K a) (eV)	technique de mesure de I_{sol} c)	$h\nu_2$ (eV)	I_{sol} (eV)	I_g (eV)	ΔI (eV)
TMPD	MCH	2	0,77	2	2,95	5,75	6,61	0,86
E_{T_1} = 2,8eV	3MP	2	0,77	2	2,95	5,75		0,86
	éther éthylique	4,3	0,9	2	2,61	5,41		1,2
	MTHF	6,24	1,03	1 et 2	2,75	5,55		1,06
	n-butanol	17,51	2,20	1	2,2	5		1,61
	n-propanol	20	2,23	1	2,15	4,95		1,66
	éthanol	24,3	2,3	1	2,1	4,9		1,71
	méthanol	32,6	2,38	1	1,95	4,75		1,86
Tryptophane	EG	38	2,41	2	3,38	6,68	8,43	1,75
E_{T_1} = 3eV	EG+5% H_2O (volume)	42b		2	3,52	6,52		1,91
	EG+20%	50b		2	3,25	6,25		2,18
	EG+35%	57b		2	2,97	5,97		2,46
	EG+50%	62,5b		2	2,91	5,91		2,52
	EG+60%	67b		2	3,05	6,05		2,38
	EG+70%	70b		2	3,09	6,09		2,34

a) références du tableau VII-chapitre 1er
b) S.ARAI et M.C.SAUER ,J.Chem.Phys.44,2297,1966.
c) 1: par spectroscopie d'absorption
2: par luminescence de neutralisation

L'examen du tableau II montre que

1°) la présente détermination du seuil de photoionisation de la TMPD dans le 3MP à 77 K confirme la valeur de 5,9eV obtenue par CADOGAN et ALBRECHT(15) pour le même système, par spectroscopie d'absorption optique. Cette valeur est également très voisine de celle obtenue par EWALD (16) qui donne un seuil de 5,6eV à partir d'expériences de fluorescence différée de recombinaison.

2°) la valeur de ΔI augmente sensiblement avec l'introduction du groupement fonctionnel OH dans la molécule de solvant. On note également que l'allongement de la chaîne hydrocarbonée dans le cas des alcools primaires entraîne une diminution monotone et linéaire de ΔI , comme s'il se produisait une sorte de dilution des groupements hydroxyles polaires par la chaîne hydrocarbonée non polaire.

Cependant le recours à des solvants aliphatiques bifonctionnels comme l'éthylène-glycol ne montre pas une augmentation de la valeur ΔI.

3°) Une extrapolation à l'eau pure - à partir des mélanges éthylène-glycol/eau conduit à un abaissement ΔI de 2eV, valeur qui est en bon accord avec les déterminations antérieures faites pour le tryptophane dispersé dans des solutions aqueuses solides de sels divalents, pour lesquelles $\Delta I = 2,2eV$(22).

4°) sur la base de ces résultats, on peut être tenté de corréler les ΔI à la constante diélectrique D_{st} du solvant, comme cela a été pratiqué pour interpréter la variation des Emax des électrons solvatés (voir chapitre 1er figure 5). Il y a cependant deux objections majeures à cette interprétation :

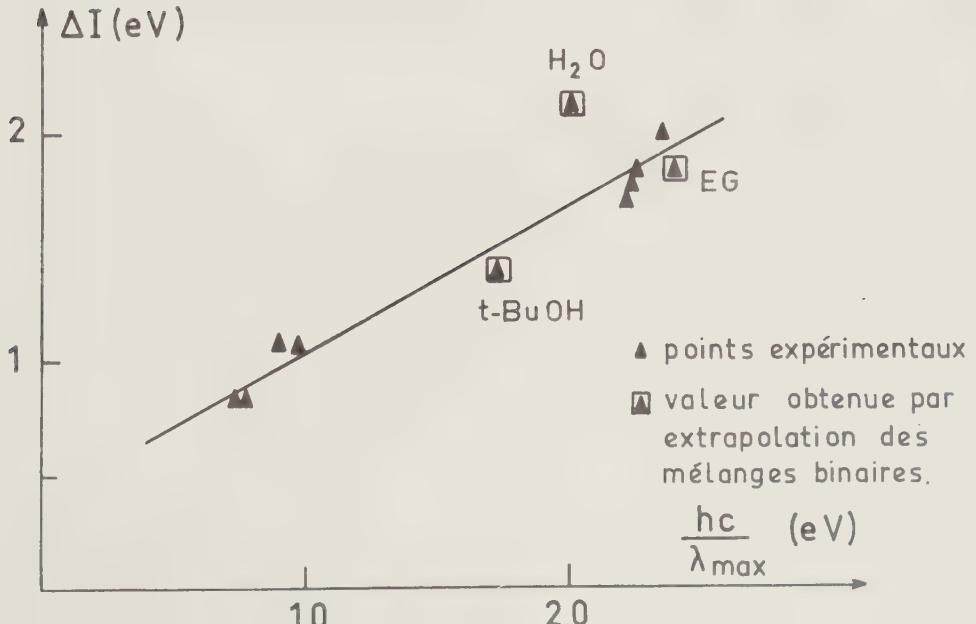
a) Nous avons vu au chapitre 1er que la valeur de D_{st} à 298 K n'a pas grande signification en milieu rigide.

b) L'examen des résultats qui se rapportent aux solvants non polaires (voir page 141) soulignera l'insuffisance de la seule constante diélectrique dans l'interprétation des effets de l'environnement sur la photoéjection et la stabilisation des photoélectrons.

De même l'essai d'une corrélation entre le ΔI et la valeur du moment dipolaire du solvant s'est révélé infructueux.

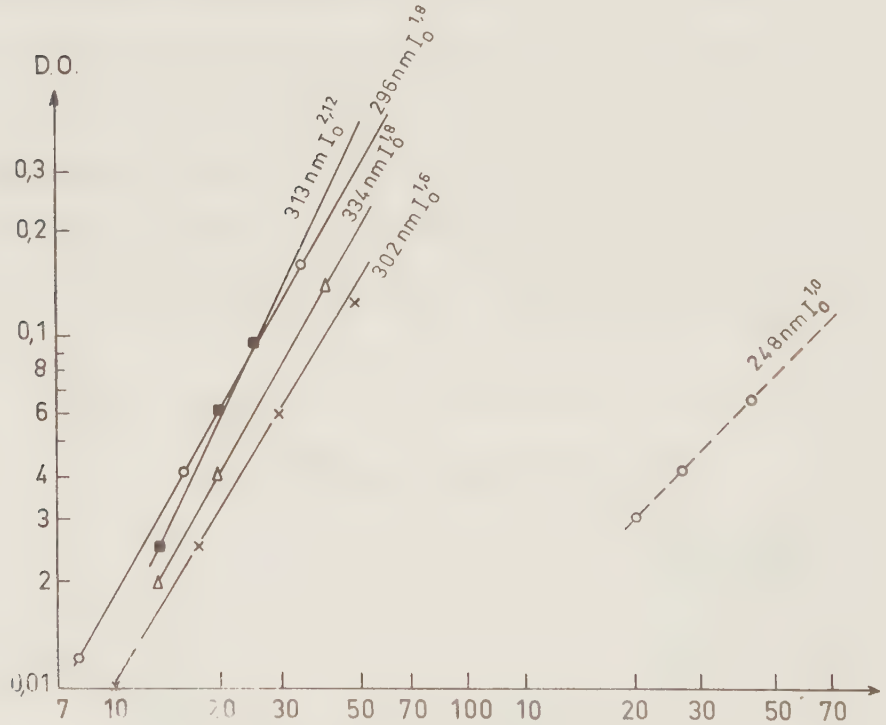
Nous pouvons également remarquer que dans le cas où l'on connait le spectre d'absorption des électrons solvatés la variation de ΔI en fonction de E max donne lieu à une relation linéaire, les valeurs de ΔI étant toujours inférieures de 0,1 à 0,7eV aux valeurs de Emax des électrons solvatés dans le solvant considéré (figure 5). Cette relation empirique peut permettre une estimation de la valeur du ΔI pour une matrice donnée à partir du spectre d'absorption connu de l'électron solvaté.

Fig.5 - Variation de ΔI en fonction de $\frac{hc}{\lambda_{max}}$ des électrons solvatés.



Enfin, dans le cas particulier du système TMPD/EtOH , mais cette fois avec un seul faisceau excitateur, nous avons cherché à déterminer le seuil de photoionisation en mesurant la variation de la concentration en cation formé en fonction du flux I_o de ce faisceau. La figure 6 montre que pour des longueurs d'onde supérieures à 296nm, nous obtenons une loi en I_o^2 et que pour une longueur d'onde égale à 248nm , nous observons une loi en I_o^1, c'est-à-dire que le seuil d'ionisation se trouve compris entre 4,2 et 5.0eV, résultat cohérent avec la valeur de 4,9eV obtenue par excitation biphotonique. Malheureusement nous ne disposons pas

Fig. 6 - Variation du log de la concentration en cation $TMPD^+$ en fonction du log du flux incident I_o



Flux I₀ faisceau d'excitation en unités arbitraires.

d'une source d'excitation suffisamment intense dans la région de 4,5 à 4,8eV ($275 < \lambda < 255$nm) pour préciser l'énergie seuil du processus monophotonique d'ionisation.

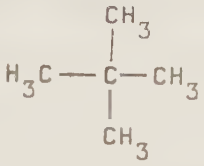
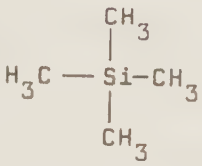
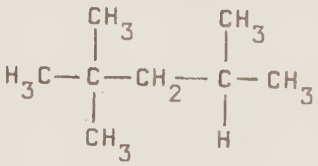
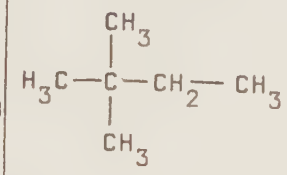
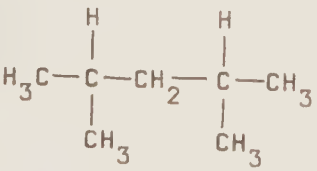
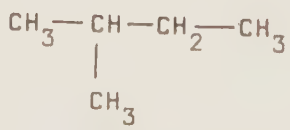
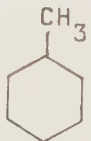
3°)- Influence de la forme de la molécule de solvant sur la valeur de ΔI en milieu polycristallin.

Bien que les expériences de radiolyse γ montrent que le piégeage des électrons reste faible dans des matrices polycristallines, nous avons pu, dans de tels milieux et essentiellement pour des hydrocarbures saturés, observer la photoionisation de la TMPD à 77 K.

Le tableau III rassemble les intensités des signaux de luminescence stimulée obtenues pour les différents hydrocarbures paraffiniques dans les mêmes conditions expérimentales ($h\nu_1 + h\nu_2 =$ constante) ainsi que les valeurs de I_{sol}.

TABLEAU III

Intensité relative des signaux de luminescence stimulée et potentiels d'ionisation I_{sol} de la TMPD dissoute dans des matrices polycristallines d'hydrocarbures saturés.

Matrice	Formule développée	intensité du signal en mm $h\nu_1$=254nm $h\nu_2$=380nm	I_{sol} eV	ΔI eV
Néopentane			5,20	1,41
Tétraméthyl-silane		5,6	5,20	1,41
Isooctane ou 2,2,4-TMP		328	5,25	1,36
2,2-Diméthyl-butane ou 2,2-DMB		33	5,3	1,31
2,4Diméthylpen-tane ou 2,4-DMP		98	5,35	1,26
2-méthylbutane ou isopentane		19	5,65	0,96
n-hexane	$CH_3(CH_2)_4\ CH_3$		5,70	0,91
n-décane	$CH_3(CH_2)_8\ CH_3$	2	5,65	0,96
méthylcyclo-hexane (MCH)		1,7	5,75	0,86

Ce tableau montre :

1°) Que la position du seuil n'est pas liée à la sensibilité de la mesure, c'est-à-dire à l'intensité du signal. La valeur de I_{sol} est plus faible pour le TMSi que pour l'isopentane, bien que l'intensité du signal de luminescence stimulée y soit environ 4 fois plus faible.

Ce résultat est conforme à ceux obtenus en phase liquide, qui indiquent que le rendement en ions libres après radiolyse pulsée de ces hydrocarbures (1) et que l'intensité du photo-courant après photoionisation de la TMPD dans ces mêmes hydrocarbures liquides (17) sont plus faibles pour les n-paraffines que pour les paraffines ramifiées.

2°) qu'une propriété macroscopique unique comme la constante diélectrique statique ne traduit pas les diverses interactions qui s'établissent à l'échelle moléculaire entre les charges et le solvant; en effet, nous constatons que le ΔI varie de façon significative de 0,9 à 1,45eV pour tous ces hydrocarbures paraffiniques.

3°) que l'introduction dans la chaîne d'atomes de carbone supplémentaires ne modifie pas notablement la valeur du ΔI mesurée dans les paraffines linéaires comme le n-hexane et n-décane.

4°) Par contre, la comparaison des solvants aliphatiques qui constituent des isomères de position permet de faire ressortir le rôle joué par le support hydrocarboné de la molécule de solvant. Si le caractère cyclique ou ramifié - nous opposerons ici le méthylcyclohexane au n-hexane à défaut de n-heptane - n'entraîne pas une variation de I_{sol} , la géométrie (branchée ou linéaire) affecte par

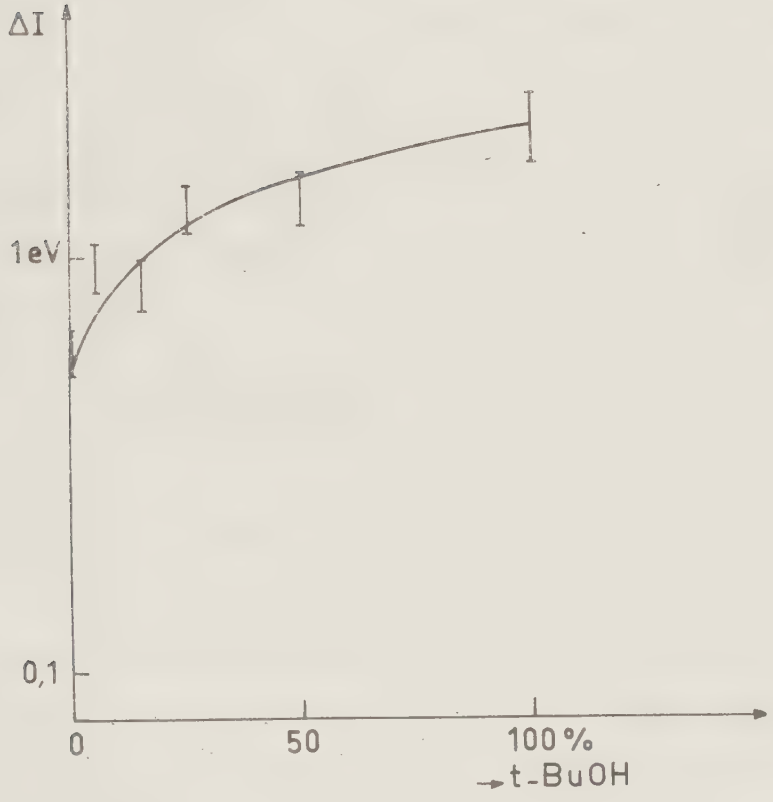
contre sa valeur. Ainsi pour le n-hexane, l'abaissement du potentiel d'ionisation est plus faible que pour son isomère branché, le 2,2-diméthylbutane ; l'effet de la ramification de la chaîne sur la valeur de I_{sol} est très net pour les hydrocarbures qui présentent un groupement t-butyle. On pourrait considérer que la ramification de la chaîne entrainerait, par un effet inductif positif, une légère augmentation du moment dipolaire permanent de la molécule, mais cette hypothèse n'est pas applicable à des molécules symétriques comme le néopentane ou le tétraméthylsilane pour lequel l'abaissement ΔI est élevé. Cette augmentation du ΔI avec la forme de la molécule de solvant ne peut se comprendre non plus comme résultant de la formation de dipôles induits : on devrait s'attendre dans ce cas à ce qu'une augmentation de la polarisabilité conduise à une augmentation de ΔI ce qui n'est pas vérifié expérimentalement ; ainsi pour l'isopentane et le néopentane où α est du même ordre de grandeur (9,9 et 10,1 ($\mathring{A}$)^3), les valeurs de I_{sol} sont respectivement de 5,65 et 5,20 $\pm$ 0,10eV.

Ces constatations prouvent que, pour des propriétés diélectriques voisines, des effets propres à la structure et à la conformation des molécules de solvant interviennent dans le processus de la photo-ionisation.

Pour les milieux polaires, nous avons également cherché à voir si la présence du groupement t-butyle pouvait influer sur la valeur du ΔI. Dans ce but, nous avons examiné deux matrices cristallines alcooliques ; le n-octanol et le t-BuOH de même constante diélectrique (D_{st} de l'ordre de 10) ; l'intensité des

signaux de luminescence stimulée était si faible pour ce dernier solvant que la détermination précise de la valeur du seuil a été impossible ; l'extrapolation au t-BuOH pur de la valeur du ΔI mesurée pour les mélanges MCH/t-BuOH (figure 7) nous donne une

Fig.7 Variation du ΔI dans les mélanges MCH-t.BuOH



valeur de seuil comprise entre 1,2-1,3eV contre 1,3-1,4 eV pour le n-octanol. Dans ces conditions, il ne nous a pas été possible de faire ressortir pour les milieux polaires l'influence éventuelle de la géométrie du support hydrocarboné.

II - DISCUSSION

Pour la discussion, nous pouvons envisager un phototransfert de l'électron dans la matrice en deux étapes, même si les deux processus correspondants sont en fait des processus concertés.

1°) L'absorption des photons incidents par une molécule de soluté, qui conduit à la création d'une paire ion-électron et qui pose le problème de la nature de l'état excité atteint après absorption du deuxième photon.

2°) La séparation des charges qui conduit en photoionisation à la production d'une charge immobile, le cation, et d'une charge dynamique, l'électron.

1- Mécanisme possible du phototransfert de l'électron en phase solide.

Nous avons vu au chapitre premier que le premier état triplet à longue durée de vie T_1 est l'intermédiaire nécessaire du processus biphotonique et que la photoéjection de l'électron peut provenir

1) soit d'une transition directe vers le continuum d'ionisation

$$A(T_1) \xrightarrow{h\nu_2} A^+ + e^-_s$$

2) soit d'un processus d'autoionisation à partir d'un état triplet T_j superexcité

$$A(T_1) \xrightarrow{h\nu_2} A(T_j) \longrightarrow A^+ + e^-_s$$

La distinction entre ces deux mécanismes ne parait pas facile, d'autant plus que nos techniques d'observation se font à des temps très longs par rapport à l'ionisation elle-même.

Néanmoins si le mécanisme de la photoionisation implique un état triplet superexcité , on doit s'attendre à ce que les courbes de section efficace d'ionisation obtenues en portant soit l'intensité de la luminescence de neutralisation stimulée, soit la concentration en cation en fonction de l'énergie $h\nu_2$ du deuxième photon, réflètent le spectre d'absorption triplet-triplet (T-T) de la molécule soluté.

Or expérimentalement, nous constatons que :

a) quel que soit le soluté photoionisé, les courbes qui traduisent l'intensité de la luminescence de recombinaison en fonction de $h\nu_2$ ont la même allure : un seuil et une croissance monotone ce qui ne parait pas compatible avec l'hypothèse précédente.

b) dans le cas particulier de la TMPD, ALBRECHT(18) a déterminé le spectre d'absorption T-T dans une matrice rigide de 3MP à 77 K. Ce spectre présente une telle analogie avec celui du cation $TMPD^+$ que cet auteur avait initialement envisagé son attribution à un

complexe de transfert de charge à courte durée de vie (A^+e^-). Cependant le fait que cette espèce soit produite par un processus monophotonique et, qu'en présence d'oxygène, sa durée de vie soit affectée de la même façon que la durée de vie de phosphorescence l'ont conduit à conclure qu'il s'agissait bien du spectre d'absorption T-T de la TMPD.

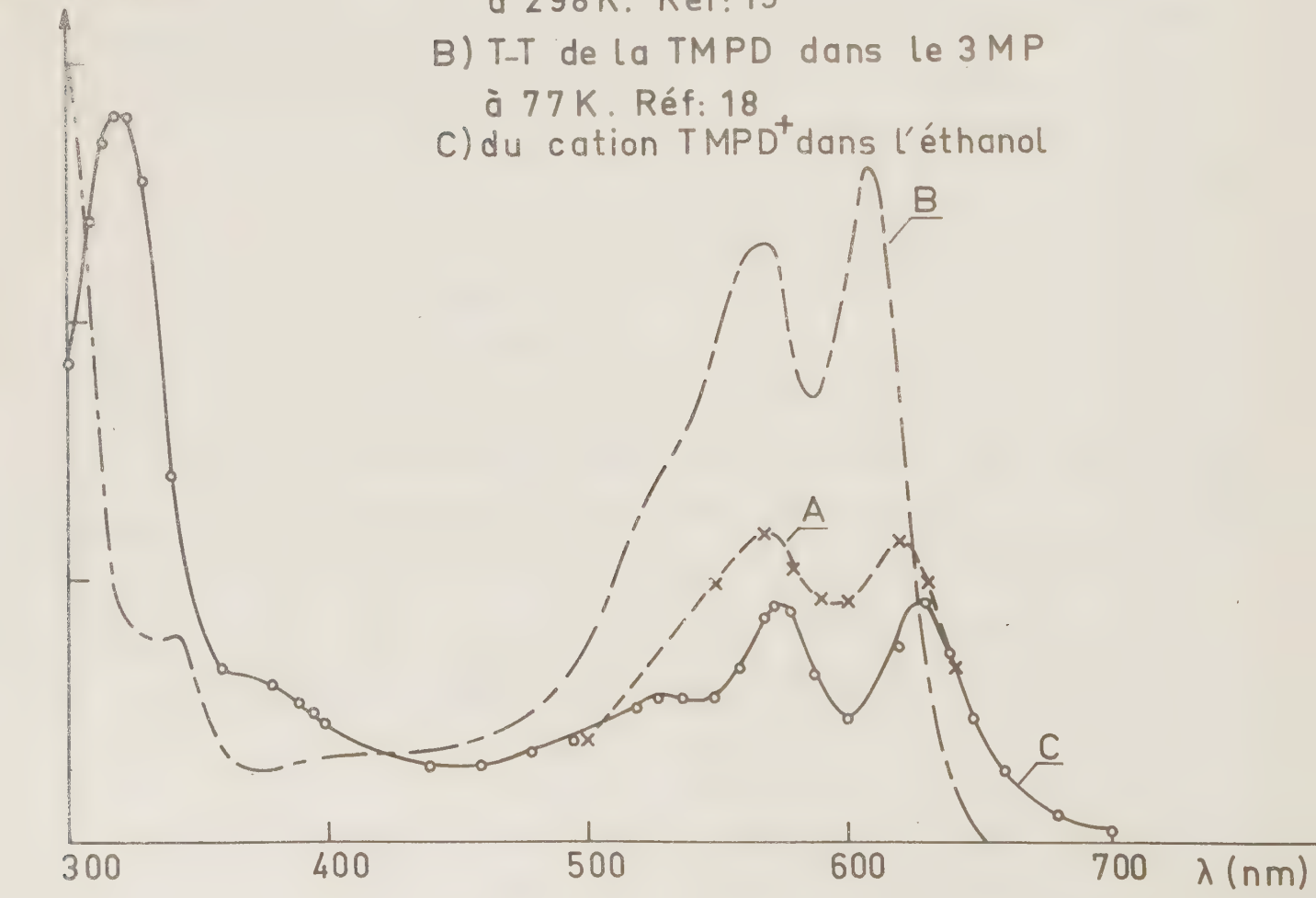
Ce spectre T-T présente une structure au-delà du seuil d'ionisation et son coefficient d'extinction reste constant et faible dans la région de 400 à 450nm domaine de longueurs d'onde où nous observons par contre une forte croissance de l'intensité de luminescence stimulée.

Fig. 8 Spectres d'absorption

A) T-T de la TMPD dans l'éthanol à 298K. Réf: 19

B) T-T de la TMPD dans le 3MP à 77K. Réf: 18

C) du cation $TMPD^+$ dans l'éthanol



Dans le cas d'une solution dans l'éthanol liquide, le spectre d'absorption T-T de TMPD est très voisin de celui du monocation dans ce même solvant (19) (figure 8) : il est donc raisonnable de penser qu'il en est de même pour l'éthanol solide. Dans ce cas, le seuil de photoionisation coïncide avec un maximum d'absorption T-T et la concentration en cation croît dans un domaine de longueur d'onde où, au contraire le coefficient d'extinction de la transition T-T décroît.

c) quand l'ionisation du soluté est monophotonique, c'est-à-dire n'implique pas l'état T_1 comme intermédiaire, la même valeur de seuil est atteinte.

De même TSUBOMURA (20) par comparaison entre la courbe de rendement en photocourant et le spectre d'absorption du diméthyl-amino-éthylène dans le n-pentane conclut que la photoionisation de ce soluté résulte d'une transition directe entre l'état fondamental et le continuum d'ionisation.

ALBRECHT (21) , observant que la vitesse de formation du cation $TMPD^+$ est indépendante de la polarisation du deuxième photon, alors que les transitions $T \longrightarrow T_j$ sont polarisées , suggère également que l'ionisation de la TMPD résulte d'une excitation directe dans le continuum .

Ces résultats sont en opposition avec les conclusions de SANTUS (22) faites au cours de la photoionisation biphotonique du tryptophane dans des verres aqueux de sels alcalins $CdCl_2$ à 77 K. En considérant la suite de réactions suivantes : tryptophane $\longrightarrow$ tryptophane$^+ + e^-_m$ et $e^-_m + Cd^{2+} \longrightarrow Cd^+$, cet auteur détermine , par excitation par deux faisceaux lumineux et par analyse RPE, le seuil d'apparition de Cd^+ en fonction de $h\nu_2$. Ce seuil se situe à des

longueurs d'onde inférieures ou égales à 390nm, c'est-à-dire toujours dans le domaine d'absorption triplet-triplet du soluté, compris entre 300 et 700nm ; il en déduit que la transition T-T est responsable du phototransfert de l'électron dans la matrice, mais, nous devons remarquer que cet auteur n'a pas comparé, pour des énergies croissantes, la réponse spectrale en Cd^+ avec le spectre d'absorption T-T, ce qui, à notre avis , rend sa conclusion moins probante.

Toutes ces observations tendent à prouver qu'un état triplet supérieur T_j autoionisant du soluté n'est pas à l'origine de la photoionisation, du moins dans la région du seuil ; la variation de l'intensité de la luminescence stimulée ou de la concentration en cation $A^{+\cdot}$ en fonction de $h\nu_2$ au delà de la valeur I_{sol} ne représente pas le spectre d'absorption T-T , mais traduit bien une section efficace de photoionisation.

On peut envisager que l'augmentation de l'intensité de luminescence stimulée ou de la concentration des cations avec avec $h\nu_2$ résulte :

- soit de l'existence d'autres réactions (non radiatives) de dégradation de l'énergie, en compétition avec l'ionisation. L'état pseudoionisé (A^+e^-) pourrait se désactiver en peuplant par exemple le niveau triplet supérieur T_j, et, au dessus de l'énergie seuil I_{sol}, l'acte d'ionisation deviendrait le processus dominant. Dans cette hypothèse il serait intéressant d'étudier en fonction de $h\nu_2$ le rendement relatif des cations soluté et des radicaux solvant,

produits par photosensibilisation.

- soit d'une plus grande énergie cinétique communiquée à l'électron photoéjecté qui diminuerait la probabilité de recombinaison électron-cation.

Il a été effectivement montré au cours de la photoionisation de la TMPD dans des matrices rigides à 77K (23) que la vitesse initiale de déclin τ_{FD} de la fluorescence différée, émise au cours de la recombinaison isotherme à 77K était non seulement fonction de la polarité du solvant (MTHF ou 3MP), mais aussi de la longueur d'onde excitatrice λ ex. C'est ainsi que pour λ ex=313nm, KEVAN (23) trouve un τ_{FD} =2,4$\pm$ 0,2sec (MTHF) et 4,3$\pm$ 0,2sec (3MP) et pour λ ex= 365nm , τ_{FD} =1,7$\pm$ 0,2sec (MTHF) et 2,6$\pm$ 0,2sec (3MP). Cette variation de τ_{FD} refléterait le fait que la distance moyenne électron-cation est d'autant plus grande que l'énergie du deuxième photon est plus élevée, c'est-à-dire que l'énergie cinétique du photoélectron est plus grande.

2 - Rôle du solvant .

L'examen de nos résultats expérimentaux révèle le rôle spécifique de la matrice dans la valeur du potentiel d'ionisation en milieu solide, que celle-ci soit vitreuse ou cristalline.

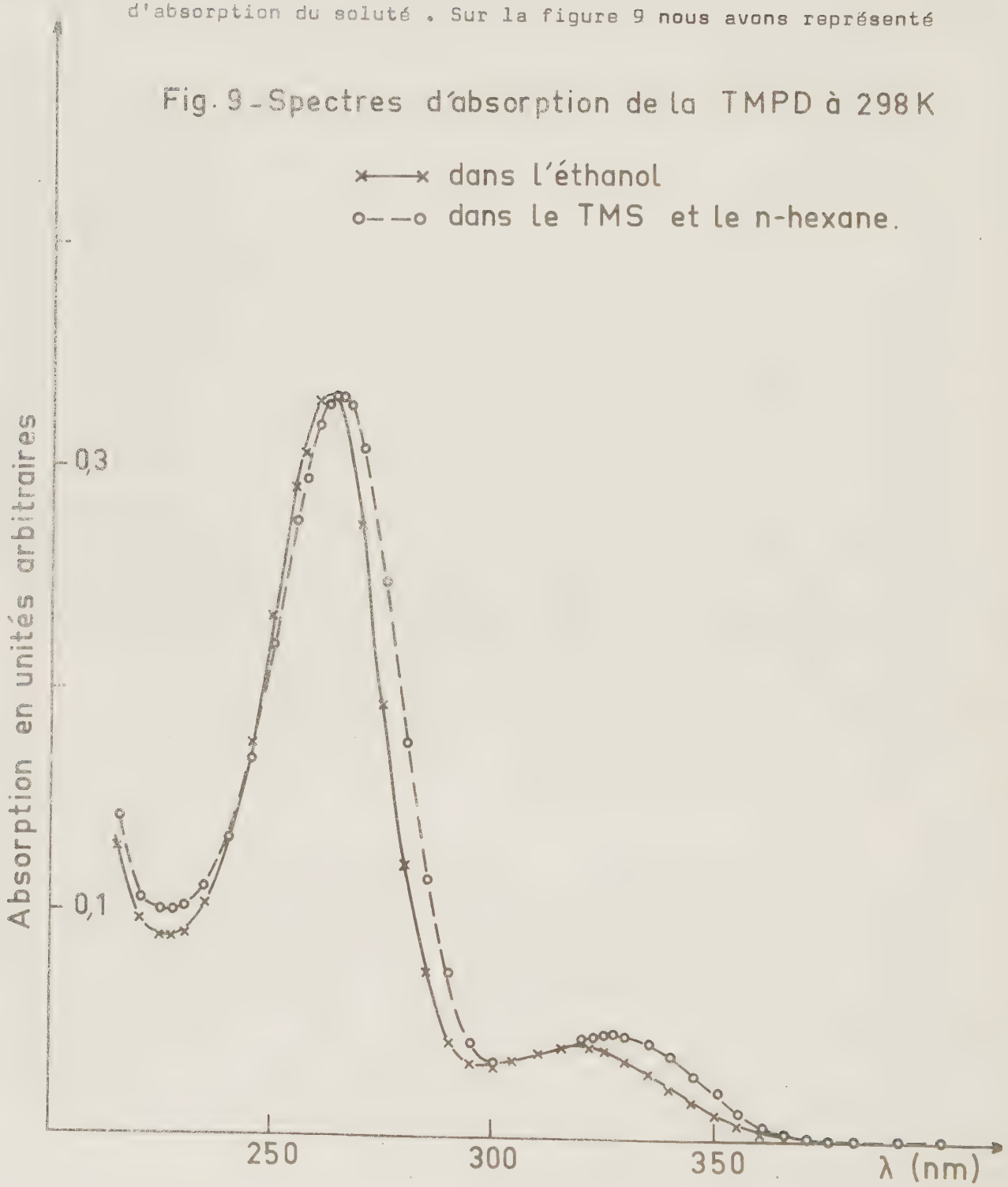
Dans les matrices utilisées, les interactions soluté-solvant ne se traduisent pas par un déplacement notable des niveaux électroniques

d'absorption du soluté . Sur la figure 9 nous avons représenté

Fig. 9 - Spectres d'absorption de la TMPD à 298 K

×——× dans l'éthanol

o– –o dans le TMS et le n-hexane.

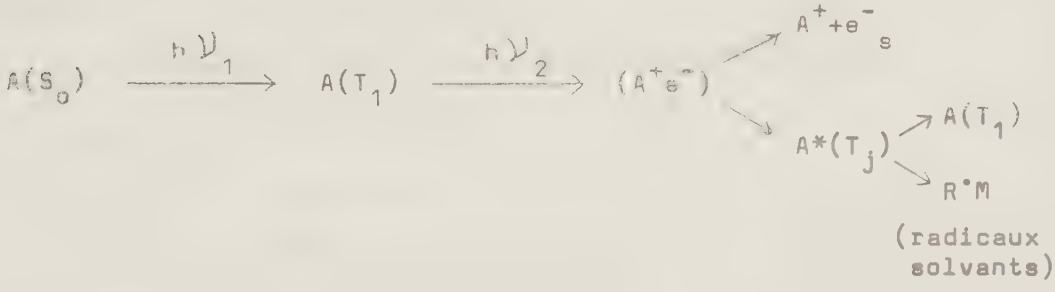


les spectres d'absorption à température ambiante de la TMPD dans le n-hexane , le TMSi et l'éthanol. JARNAGIN(24) avait déjà noté que les spectres d'absorption dansle n-hexane et le TMSi ne

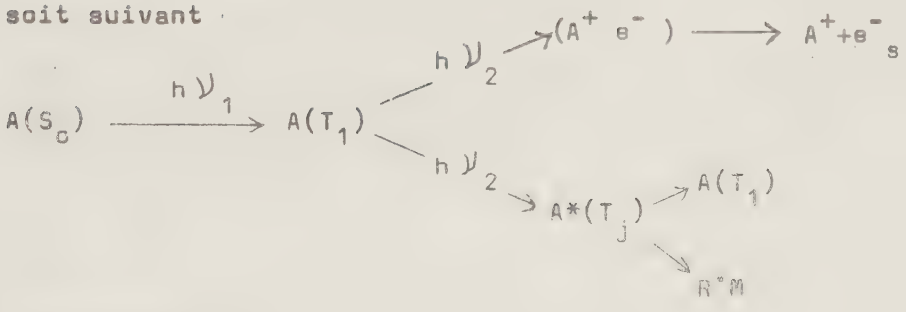
présentaient pas de différence significative, bien que la valeur du potentiel d'ionisation dans ces solvants liquides y fut notablement différente.

Il en est de même pour les spectres d'émission de phosphorescence : la position des niveaux T_1 est très peu modifiée par le passage d'un solvant à un autre.

Si on considère que la paire d'ions séparés résulte de deux étapes successives soit



soit suivant



on peut concevoir que le solvant peut jouer un rôle sur le sort de la paire (A^+e^-): recombinaison et disparition, ou solvatation et séparation des deux charges .

A) <u>Rôle de l'affinité électronique</u>

Nous avons indiqué au chapitre premier que lors d'une ionisation nous pouvions distinguer deux sortes de pièges, où l'électron photoéjecté peut être stabilisé.

L'électron peut soit être solvaté, c'est-à-dire localisé dans une cavité de la matrice, soit s'attacher sur une molécule particulière : molécule soluté, solvant ou impureté ; dans cette éventualité , l'énergie récupérée, égale à l'affinité électronique E_A de la molécule capteur, vient en déduction de l'énergie d'ionisation. Dans nos conditions expérimentales E_A ne joue aucun rôle.

En effet, les hydrocarbures saturés ont une affinité électronique nulle et la stabilisation des photoélectrons se fait essentiellement dans les pièges physiques de la matrice : c'est d'ailleurs la base même de notre méthode d'analyse.

Dans le cas de milieux alcooliques, où il se produit effectivement un attachement électronique du photoélectron sur les moléculesde solvant, nous avons vu au chapitre III qu'il est consécutif à un photodépiégeage de l'électron, donc postérieur à l'ionisation elle-même.

De plus, toujours pour ces solvants, nous pouvons exclure la possibilité d'un attachement sous irradiation ; en effet, pour le méthanol, la même valeur de ΔI a été obtenue aussi bien par spectroscopie d'absorption optique que par luminescence stimulée.

B) <u>Rôle de l'énergie d'interaction coulombienne dans la valeur de l'abaissement du potentiel d'ionisation</u>.

La localisation, puis la solvatation de l'électron s'effectuent alors que ce dernier se trouve toujours dans le champ coulombien du cation* : on peut donc se demander dans quelle mesure l'énergie

* D'après ONSAGER, un électron est corrélé avec un cation, lorsqu'il se trouve localisé à une distance r vérifiant l'inégalité

$$r < r_c = \frac{e^2}{D_{st} kT}$$

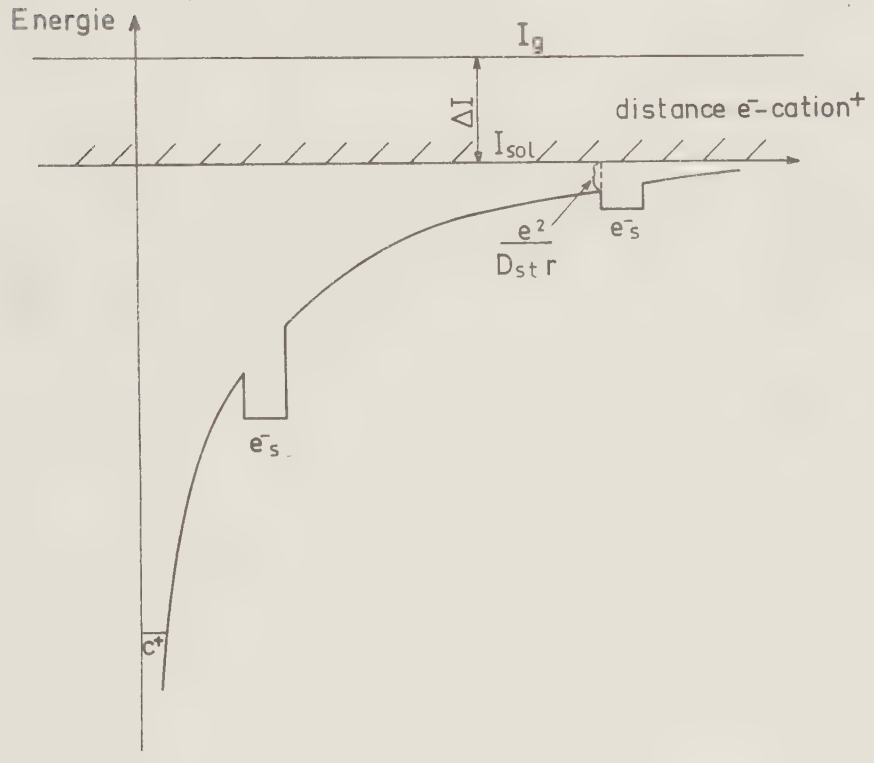
Cette distance r_c est de l'ordre de 500 Å pour les hydrocarbures saturés à 77K.

d'interaction coulombienne $E_c = -\frac{e^2}{D_{st} r}$ où r est la distance entre les deux charges, contribue de façon appréciable à la valeur expérimentale de ΔI.

Pour estimer ce terme coulombien, quelle valeur de r doit-on choisir ?

La distance interionique de quelques angströms correspondant au stade initial de la séparation des charges ou bien la distance moyenne de piégeage entre le cation immobile et l'électron stabilisé dans son piège qui est elle-même d'une cinquantaine d'angströms ?

Fig. 10 - Schéma de l'énergie Ec d'attraction coulombienne en fonction de la distance r entre les charges.



Il est clair, d'après la figure 10 qui représente la variation de l'énergie coulombienne en fonction de la distance moyenne de piégeage que c'est pour les photoélectrons qui diffusent et se piègent le plus loin du cation parent que la notion de seuil de photoionisation en milieu condensé est la moins ambigüe et la plus

significative. Nos techniques de mesure nous permettent de déterminer le seuil d'apparition des cations et des photoélectrons qui ont échappé à une neutralisation spontanée, c'est-à-dire ceux qui sont caractérisés par la distance de piégeage.

Il n'est pas impossible qu'à des temps d'analyse beaucoup plus courts (10^{-9} à 10^{-6} seconde), on puisse déterminer un seuil de photoionisation plus bas.

L'estimation du terme d'interaction coulombienne en milieu vitreux (tableau IV) montre que la valeur de E_c est de l'ordre de 0,1eV, c'est-à-dire environ dix fois plus faible que celle des ΔI expérimentaux et que le terme Ec n'est pas déterminant dans la valeur de I_{sol}.

Tableau IV

Evaluation de l'énergie E_c d'interaction coulombienne pour des électrons solvatés dans des matrices vitreuses .

Matrices	D_{st}	r(Å)	E_c (eV)
non polaires	($\simeq$ 2)	60-100	0,12-0,07
polaires	($\simeq$ 3)*	30-50	0,15-0,09

* K.FUEKI,D.F.FEN,G.L. KEVAN , JACS 95,1398,1973.

Cette estimation de E_c repose sur les valeurs de r obtenues après photoionisation en présence d'intercepteurs : dans des matrices non polaires , comme le MCH ou le 3MP, les distances électron-cation sont de l'ordre de 60 à 100 Å (25,26) et d'environ 30 à 50 Å

dans les milieux plus polaires comme l'EPA (26) et le MTHF(27).

En milieu polycristallin, l'évaluation du terme E_c est impossible , car on ignore expérimentalement la valeur de la distance de piégeage. On peut ajouter que pour ces milieux la probabilité de solvatation de l'électron est plus faible que dans les milieux vitreux : il en découle un parcours plus grand de l'électron, et, de ce fait, une valeur de E_c encore plus petite que celle calculée pour les milieux vitreux.

C) Calcul des énergies de polarisation - Modèle de LYONS

Pour rendre compte des valeurs de I_{sol} déterminées expérimentalement, il faut pouvoir évaluer les forces de polarisation à partir des caractéristiques du milieu.

Les milieux polycristallins, plus que les milieux vitreux, semblent pouvoir être décrits parle modèle de LYONS que nous avons évoqué précédemment ; le calcul de l'énergie de polarisation P repose sur la connaissance des paramètres cristallins et de la polarisabilité moyenne α des molécules.

En fait dans le cas de solutions solides nous ne possèdons aucun renseignement sur les sites de solvatation de l'électron et du cation, c'est-à-dire sur la distance r entre la charge et les molécules avoisinantes , ni sur le nombre de molécules solvant qui subissent l'effet d'induction.

Cependant pour l'une des matrices polycristallines que nous avons utilisée , à savoir le n -hexane ,LYONS (28) estime l'énergie de polarisation P à environ -1,7eV . Comme les deux charges positive et négative restent présentes dans le milieu, il convient dans ce cas, d'estimer l'énergie de polarisation comme

égale à 2P, soit -3,4eV . Or pour cette même matrice, le ΔI que nous avons expérimentalement déterminé est de 0,95eV.

Cette divergence entre notre résultat et celui de LYONS peut se comprendre. En fait, LYONS(28) a proposé ce mode de calcul pour traiter du phototransfert d'électrons dans des cristaux moléculaires purs. Dans ce cas, les valeurs expérimentales calculées des seuils de photoémission Ic sont en bon accord. Par contre, dans nos expériences de photoionisation, l'introduction d'un soluté étranger dans le cristal perturbe localement le réseau et entraîne des modifications de l'énergie de polarisation difficiles à apprécier .

D) Calculs des énergies de polarisation-Modèle de JORTNER

Le modèle proposé par JORTNER(29) présente, sur celui de LYONS, l'avantage de ne pas supposer équivalents les termes de polarisation P^+ et P^- et d'autre part, il fait apparaitre le terme Vo, énergie de l'électron quasilibre , grandeur accessible expérimentalement.

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, ce modèle nous permettra d'interpréter la variation de I_{sol} avec la forme de la molécule solvant.

Nous ne reviendrons pas sur les calculs effectués par JORTNER et coll. qui sont résumés au chapitre 1er ; nous rappellerons simplement que le modèle de JORTNER pose :

$$I_{sol} = I_g + P^+ + V_o$$

où

$$V_o = R + P^-$$

P^+ et P^- désignent respectivement l'énergie de polarisation du milieu par les charges positive et négative.

et R, un terme de répulsion à courte distance entre l'électron quasi-libre et les électrons liés des molécules solvant.

Bien qu'il n'existe aucune détermination expérimentale de V_o en milieu rigide polaire ou non polaire, nous examinerons, dans le cadre de la théorie de JORTNER, dans quelle mesure

- la polarité du solvant
- la forme de la molécule solvant
- la température et la phase

peuvent affecter les différents termes P^+, P^- et R, termes que nous avons cherché à évaluer de façon semi-empirique .

1°) Effet de polarité

Dans une première étape , nous avons calculé le terme $P^+ = \frac{e^2}{2r_i}\left(1-\frac{1}{D_{op}}\right)$ en nous fondant sur les approximations suivantes:

- on considère le milieu comme un diélectrique continu.
- on suppose que la valeur r_i du cation $TMPD^+$ n'est pas affectée par la phase et , pour des raisons d'homogénité avec le tableau VI,on choisit pour valeur du rayon r_i celle utilisée par HOLROYD (10) en phase liquide, soit 2,10 Å . Pour ce même cation, différentes valeurs de r_i ont été proposées dans la littérature soit sur la base de considérations géométriques (r_i=3,24 Å) (30) soit à partir de la relation $I_{liq} = I_g + P^+ + V_o$ après détermination expérimentale de I_{liq} d'une part et des V_{oliq} de l'autre (r_i=2,10 Å)(10)
- on assimile la valeur de D_{op} à 77K à celle du carré de l'indice de réfraction n_D à 298K . Une estimation de la valeur de n_D à 77K a été faite (31) pour différentes matrices par extrapolation, jusqu'à la température de transition vitreuse , de la variation

$\frac{dn_D}{dT}$ observée pour le glycérol liquide . L'écart entre les valeurs ainsi choisies pour n_D à 77K apparait , en fait,négligeable devant celle qui découle de l'imprécision sur r_i.

De l'évaluation de P^+ et des valeurs expérimentales de ΔI nous pouvons déduire les valeurs de V_o données dans le tableau V. Ce tableau V mentionne également les estimations de V_o faites en matrices rigide par KEVAN (31) à partir de nos déterminations de I_{sol}.

Tableau V

Evaluation de P^+ et de V_o dans différentes matrices à 77 K.

Matrice	ΔI(eV)	$D_{op}=(n_D)^2$ à 298K	$-P^+$(eV)	V_o(eV)	V_o (eV) a)
MCH	0,86	2,025	1,73	0,87	1,24
3 MP	0,86	1,875	1,62	0,76	1,20
MTHF	1,06	2,00	1,71	0,65	0,98
n-BuOH	1,61	1,958	1,67	0,06	
n-PrOH	1,66	1,918	1,64	-0,02	0,36
EtOH	1,71	1,853	1,58	-0,13	0,24
MeOH	1,86	1,766	1,49	-0,37	-0,01
H_2O	(2)	1,780	1,50	-0,5	-0,36

a) calculée par KEVAN avec r=1,93 Å et $D_{op}=[n_D]^2$ à 77 K

estimée par extrapolation de $\frac{dn_D}{dT}$ mesuré pour le glycérol

Il faut souligner qu'une telle approche permet d'obtenir des informations sur la variation de V_o en fonction de la polarité du solvant, mais qu'en aucun cas elle ne permet d'atteindre des valeurs exactes de V_o puisque, nous venons de le souligner, la détermination de V_o est liée à celle de P^+, qui dépend elle-même du choix de r_i.

L'examen du tableau V indique que la variation observée de ΔI avec la polarité du solvant ne résulte pas d'une variation de l'énergie de polarisation P^+ de celles qui oscille autour de la valeur moyenne de 1,60eV mais d'une variation de l'énergie V_o comprise entre +0,87eV pour le MCH et -0,5eV pour la glace.

Il en ressort également que V_o diminue quand la polarité de la matrice augmente. Le même sens de variation est observé en milieu liquide, où les valeurs expérimentales de V_o sont respectivement de -1,5 , -0,9 et -0,75eV dans l'eau, le méthanol, et l'éthanol à 293K (32) et de +0,01 et +0,14eV dans le 3MP et le MCH à 298K (10). Par ailleurs le fait que V_o varie en sens inverse de la température est prévu dans le modèle théorique du semi-continuum appliqué aux solvants liquides polaires (33).

S'il apparait nettement que pour des milieux de polarité différentes la valeur de I_{sol} dépend de celle de V_o, l'imprécision sur la valeur de V_o à laquelle s'ajouterait l'imprécision dans le calcul de P^- ne permet pas de préciser comment la polarité du solvant affecte chaque composante P^- et R.

2°) Influence de la forme de la molécule solvant.

Les résultats d'HOLROYD, en phase liquide, montrent une variation linéaire entre les valeurs expérimentales de V_o , mesurées à partir des seuils de photoémission de métaux alcalino terreux dans quelques hydrocarbures liquides et la valeur des potentiels d'ionisation de la TMPD déterminés par les seuils d'apparition du photocourant dans ces mêmes solvants (figure 11).

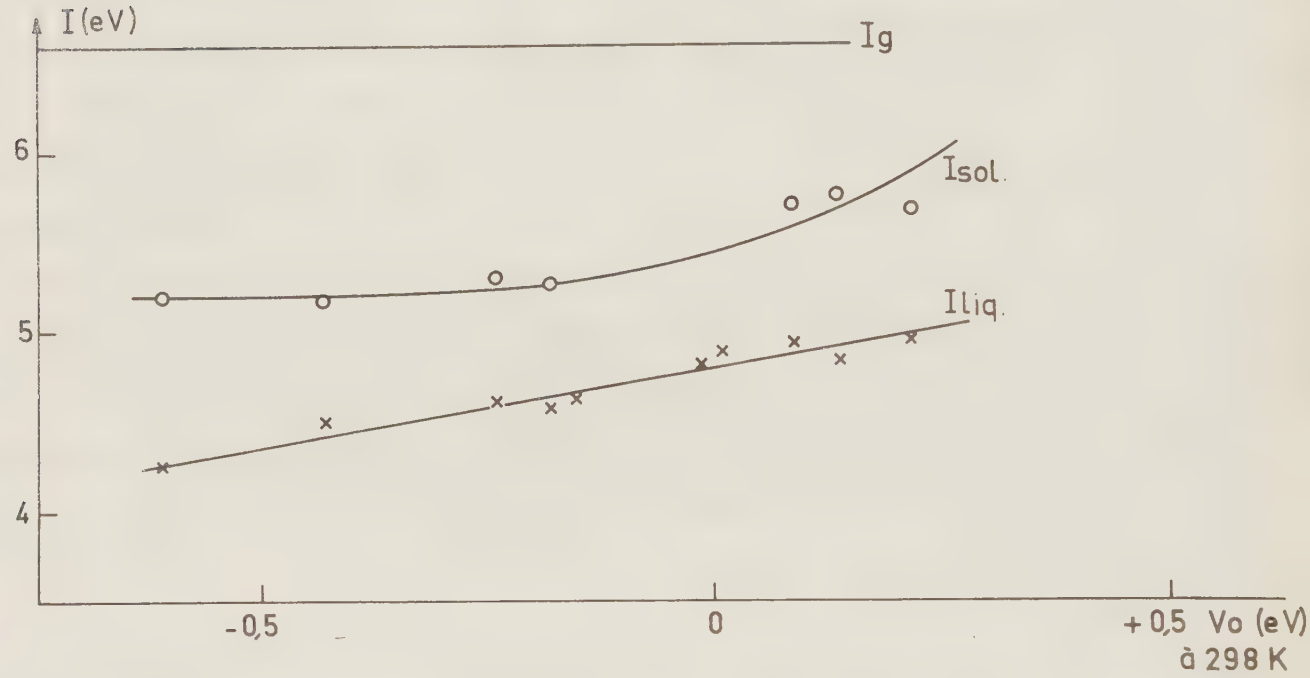


Fig.11_Variation du potentiel d ionisation I de la TMPD dans différentes paraffines liquides (réf10)ou solides en fonction de l'énergie Vo.

De la valeur expérimentale de $V_{o_{liq}}$ et de I_{liq}, nous avons déduit P^+ ; en calculant P^- à partir de la relation (11) explicitée au chapitre premier , il est possible d'estimer par différence $R = V_o - P^-$ (Tableau VI).

Tableau VI

Evaluation des termes P^+, P^-, R et V_o dans différentes paraffines liquides à 298 K. A partir de la référence J.Chem.Phys.57,3007,1972.

Matrice	I_{liq} (eV)	$-P^+$ (eV)	V_o (eV) exp.	ρ_o à 298K	r_s (Å)	α (Å)^3	$-P^-$ (eV)	R (eV)
n-hexane	4,95	1,77	+0,22	0,726	4,26	19,5	2,31	2,53
[illegible]	4,83	1,81	+0,14	0,765	3,69	12,5	2,61	2,75
[illegible]-heptane	4,92	1,67	+0,04	0,660	3,73	11,8	2,41	2,45
[illegible]MP	4,83	1,68	+0,01	0,659	3,72	11,9	2,45	2,44
isooctane	4,63	1,72	-0,15	0,692	4,03	15,4	2,30	2,12
2,2-DMB	4,60	1,66	-0,24	0,644	3,75	11,8	2,36	2,12
néopentane	4,58	1,56	-0,43	0,613	3,60	10	2,37	1,94
TMSi	4,26	1,63	-0,61	0,648	3,78	12,1	2,35	1,77

Le tableau VI indique que , pour les paraffines liquides considérées

- les énergies de polarisation P^+ dues au cation et P^- induites par l'électron ne sont pas égales , contrairement à l'hypothèse de LYONS (28).

- les énergies de polarisation P^- sont peu différentes les unes des autres, alors que les énergies de répulsion R varient de façon régulière et en sens inverse de la sphéricité de la molécule solvant. Ce sont les termes de répulsion qui apparaissent donc déterminants dans les variations observées de $V_{o_{liq}}$ et I_{liq}.

à une valeur de R plus faible correspond une valeur de I_{liq} plus faible.

Faute de détermination expérimentale de V_o dans les hydrocarbures solides, la figure 11 représente également les variations I_{sol} en fonction des V_o mesurés à 298K. Cette figure révèle la même influence de la forme de la molécule solvant sur la variation de I_{liq} et de I_{sol} . Il parait légitime de penser qu'en phase solide aussi les forces de répulsion sont principalement responsables de cette variation de I_{sol}.

3°) Effet de la température et de la phase

Une étude récente en fonction de la température montre que le seuil d'ionisation d'un soluté dissous dans les paraffines liquides se déplace vers les grandes énergies lorsque la température s'abaisse (17,34).

Par contre, pour un domaine de température compris entre 77 K et 10 à 30 degrés en dessous de la température de transition solide-liquide, les déterminations des seuils d'ionisation I_{sol} dans les mêmes hydrocarbures cristallisés indiquent que la valeur de I_{sol} reste constante. (34)

La figure 12 représente la variation du seuil d'ionisation de la TMPD dans le n-hexane et le TMSi en fonction de la température. L'allure de la variation est la même pour l'isooctane et le

2,2-diméthylbutane.

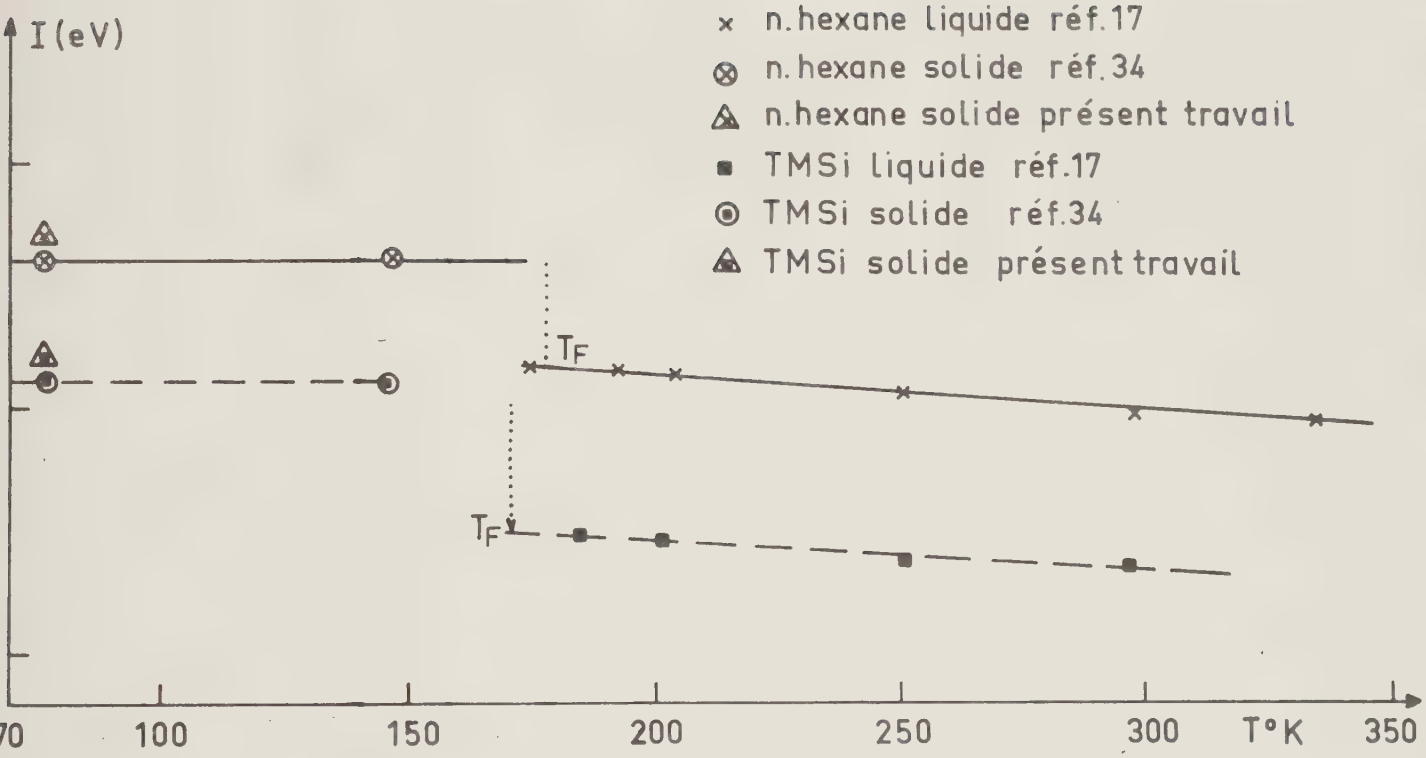


Fig. 12_Variation du potentiel d'ionisation I de la TMPD en fonction de la température.

Tableau VII

Variation avec la température du potentiel d'ionisation de la TMPD dans différentes paraffines liquides ou solides.

Solvant	Phase liquide T_K	a) I_{liq}(eV)	phase solide T_K	I_{sol}(eV)	I_{liq} 298K $-I_{sol}$ 77K (eV)
n-hexane	335[a]	4,95	147[c]	5,6	0,71
	298	4,99	↓		
T_F=178K	251	5,06	77		
	204	5,13	77	5,70	
	193	5,15			
	175	5,16			
3-méthylpentane	298[b]	4,83	77	5,7	0,87
n-decane	298[b]	4,95	77	5,65	0,70
méthylcyclohexane	298[b]	4,83	77	5,75	0,92
2,2-diméthybutane	295[a]	4,60	77[c]	5,35	
	223	4,76	↓		0,70
T_F=174K	189	4,83	115		
	177	4,85	77	5,3	
isooctane	296[a]	4,66	77[c]	5,4	0,59
			155		
T_F=166K	191	4,80	77	5,25	
néopentane	298[b]	4,51	115[c]	5,2	
			↓ 77		0,69
T_F=257K			77	5,20	
TMSi	297[a]	4,35	146[c]	5,1	
T_F=171K	251	4,37	↓		0,85
	201	4,45	77		
	185	4,47	77	5,20	

a) à partir de la réf.17 b) à partir de la réf.10 c) à partir de la réf.34

L'examen de la figure 12 et du tableau VII montre que, même à des températures légèrement supérieures à celle du point de fusion (T_F) du solvant , la valeur de I_{liq} reste inférieure à celle de I_{sol}. On a donc la séquence $I_g \geq I_{sol} \geq I_{liq}$ et il existe une discontinuité entre les valeurs de I_{sol} et de I_{liq} à la température de changement de phase.

Pour donner un ordre de grandeur et si l'on prend pour référence 298K, la dernière colonne du tableau VII indique que pour les différents hydrocarbures examinés, le potentiel d'ionisation I_{liq} est systématiquement inférieur de 0,6 à 1eV à celui mesuré en phase solide .

On peut remarquer que le seuil de photoionisation en milieu liquide ayant été déterminé par des mesures de photoconduction , le terme d'interaction coulombienne $E_c = \frac{e^2}{D_{st} r}$ est nul, en effet, seuls les électrons qui ont échappé à l'attraction coulombienne du cation parent donnent lieu à un photocourant. En phase solide, la situation est différente : l'électron est stabilisé dans le champ coulombien de son cation parent. Nous avons vu page 156 que la valeur de E_c est de l'ordre de 0,1eV ; de plus , si on tient compte en phase solide de la contribution de E_c, la différence $I_{liq}-I_{sol}$ serait augmentée d'autant.

Il est donc clair que les potentiels d'ionisation en milieu condensé varient avec la température. Nous allons examiner successivement la variation avec la température des deux termes P^+ et V_o.

a) Variation de P^+ en fonction de la température et de la phase.

L'indice de réfraction n_D, donc D_{op} qui est égal à $(n_D)^2$ sont fonction de la densité ρ_o ; une diminution de la température entraîne une augmentation de la densité, et par suite de n_D. Cependant, comme la valeur du gradient $\frac{dn_D}{dT}$ est de l'ordre de $4,5.10^{-4}$ pour les hydrocarbures (35), on doit s'attendre à un faible changement de la valeur de P^+ avec la température. HOLROYD(17), pour un abaissement de 160° dans le n-hexane liquide, estime que l'augmentation de P^+ est seulement de 0,18eV.

L'extrapolation des variations de l'indice de réfraction à la phase solide n'entraîne pas non plus une grande modification dans la valeur de P^+. Dans le cas particulier d'une matrice de MCH, à la valeur $D_{op_{298}}$=2,02 correspond une énergie de polarisation P^+ de 1,73eV, alors qu'à la valeur de $D_{op_{77}}$=2,28 (33) est associée une valeur de P^+ de 1,92eV.

Enfin, il faut remarquer que lorsque la température diminue, les valeurs du potentiel d'ionisation et de P^+ augmentent, mais le signe négatif de P^+ vient modifier en sens inverse les valeurs de I_{liq} et de P^+.

Il en résulte que le sens de la variation des potentiels d'ionisation en milieu condensé dépend principalement de la valeur de l'énergie de V_o qui varie en sens inverse de la température. Rappelons que nous avons abouti à la même conclusion pour les solvants polaires en comparant les résultats en phase liquide et solide.

b) Variation de V_o avec la température et la phase

Pour les paraffines liquides , les travaux d'HOLROYD(17) de KEVAN(33), de BULLOT et GAUTHIER (34) concourent à montrer l'existence d'une relation linéaire entre V_o et la température et confirment l'augmentation de l'énergie V_o quand la température s'abaisse. Le gradient de température $\frac{dV_o}{dT}$ est sensible à la forme de la molécule solvant: 2,4 10^{-3}eV pour le n-hexane, 1,6 10^{-3}eV pour les hydrocarbures de forme globulaire (TMSi) (36).

De plus HOLDROYD (36), en appliquant le modèle proposé par JORTNER , a pu établir une relation linéaire entre V_o et le paramètre ($r_s-\bar{a}$) . Ce paramètre $r_s-\bar{a}$ dépend de la densité du liquide, qui présente une discontinuité à la température de changement de phase liquide solide (voir page 19).

Ce résultat est en bon accord avec les observations de BULLOT et GAUTHIER (34). De plus ces auteurs ont pensé raisonnablement que la densité du cristal doit être peu affectée par la température et qu'il en est de même de la valeur de P^+ en phase solide. De l'invariance de I_{sol} en fonction de la température , BULLOT et GAUTHIER ont déduit que V_o est sensiblement constant entre 77 K et la température de fusion T_F.

En conclusion de ce chapitre, il ressort que le phototransfert de l'électron en phase solide à partir de l'état excité T_1 met en cause une transition directe vers le continuum d'ionisation, plutôt qu'une transition vers un état triplet supérieur T_j autoionisant du soluté.

Il apparait également que l'abaissement du potentiel d'ionisation d'un soluté en solution solide ou liquide $\Delta I = I_g - I_{sol}$ est caractéristique de la matrice et non du soluté ionisé.

La variation de ΔI en fonction des différents paramètres polarité , forme de la molécule solvant, et température, peut être traduite par la variation de l'énergie maximale V_o de l'électron quasilibre. La variation de V_o est liée à celle de ses deux composantes P^- et R , qui dépendent elles-mêmes de la densité du milieu. Cette étude souligne l'importance de la grandeur V_o, qui représente à l'échelle microscopique les différents types d'interaction des électrons de faible énergie avec les molécules du milieu.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1 W.F. SCHMIDT, A.O. ALLEN
J.Chem.Phys. 52, 2345, 1970.

2 P.H. TEWARI, G.R. FREEMAN
J.Chem.Phys. 49, 4394, 1968.

3 W.F. SCHMIDT, A.O. ALLEN
J.Chem.Phys. 52, 4788, 1970.

4 R.M. MINDAY, L.D. SCHMIDT, H.T. DAVIS
J.Phys.Chem. 76, 442, 1972.

5 J.P. DODELET, G.R. FREEMAN
Can. J. Chem. 50, 2667, 1972.

6 R.A. HOLROYD, B.K. DIETRICH, H.A. SCHWARZ
J.Phys.Chem. 76, 3794, 1972.

7 G. KENNEY-WALLACE, R.R. HENTZ
J.Phys.Chem. 76, 2931, 1972.

8 K. FUNABASCHI, T. KAJIWARA
J.Phys.Chem. 76, 2726, 1972.

9 D.F. FENG, L. KEVAN, H. YOSHIDA
J.Chem.Phys. 61, 4440, 1974.

10 R.A. HOLROYD
J.Chem.Phys. 57, 3[illegible], 1972.

11 R. LESCLAUX, J. JOUSSOT-DUBIEN
C.R. Acad. Sci. Paris, 263, 1177, 1966.

12 J. MOAN, H.B. STEEN
J.Phys.Chem. 75, 2887, 1971.

13 S. ARAI, M.C. SAUER
J.Chem.Phys. 44, 2297, 1966.

14 A.EKSTROM, J.E. WILLARD
J.Phys.Chem. 72, 4599, 1968.

15 K.D. CADOGAN, A.C. ALBRECHT
J.Chem.Phys. 43, 2550, 1965.

16 M. EWALD, B. MUEL
C.R. Acad. Sci. Paris 268, 973, 1969.

17 R.A. HOLROYD, R.L. RUSSEL
J.Phys.Chem. 78, 2128, 1974.

18 K.D. CADOGAN, A.C. ALBRECHT
J.Phys.Chem. 73, 1868, 1969.

19 J.T. RICHARDS, J.K. THOMAS
T.F.S.66, 621, 1970.

20 Y. NAKATO, M. OZAKI, H. TSUBOMURA
J.Phys.Chem. 76, 2105, 1972.

21 K.D. CADOGAN, A.C. ALBRECHT
J.Phys.Chem. 72, 929, 1968.

22 R. SANTUS, A. HELENE, C. HELENE, M. PTAK
J.Phys.Chem. 74, 550, 1970.

23 H. MOECKEL, J. YUEN, L. KEVAN
J. Phys.Chem. 77, 3035, 1973.

24 S.S. TAKEDA, N.E. HOUSER, R.C. JARNAGIN
J.Chem.Phys. 54, 3195, 1971.

25 A.BERNAS, M.C. PERAUDEAU, J. RONCIN
Résultats non publiés.

26 N. YAMAMOTO, Y. NAKATO, H. TSUBOMURA
Bull.Chem.Soc.Jap. 40, 451, 1967.

27 M. RONAYNE, J.P. GUARINO, W.H. HAMILL
JACS 84, 4230, 1962.

28 L.E. LYONS
Proc.of Chem.Soc. 71, 1962.

29 B. RAZ, J. JORTNER
Chem.Phys. Letters 4, 155,1969.

30 H. TSUBOMURA, T. CHIYODA, Y. NAKATO
Bull. of Chem.Soc. of Jap. 47, 3001,1974.

31 S. NODA, L. KEVAN, K. FUEKI
Colloque Weyl 1975.

32 Ya.M. ZOLOTOVITSKII et coll.
cité dans A.K. PIKAEV, A.M. BRODSKII
High Energ. Chem. 6, 201, 1972.

33 K. FUEKI, D.F. FENG, L. KEVAN
J. Phys.Chem. 78, 393, 1974.

34 J. BULLOT, M. GAUTHIER
A paraître

35 J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER
Organic Solvents-3ème édition- Ed. Weissberger

36 R. HOLROYD, S. TAMES, A. KENNEDY
A paraître.

C O N C L U S I O N

La photoionisation de solutés aromatiques A dispersés dans des matrices rigides organiques M est une réaction relativement simple, rapide (10^{-16} à 10^{-14} seconde) et réversible.

Son étude a permis de mettre en évidence le rôle déterminant du solvant, bien que celui-ci soit transparent aux longueurs d'onde d'excitation utilisées.

C'est ainsi qu'à une molécule soluté donnée, ionisée en milieu condensé, il n'est plus possible, comme en phase gazeuse, d'associer une valeur définie du potentiel d'ionisation I_{sol} : celui-ci dépend de la matrice M. La valeur de l'abaissement, par rapport à la phase gazeuse, de l'énergie seuil d'ionisation de A , soit ΔI , est en première approximation caractéristique de M.

Dans le processus de séparation des charges, deux propriétés du solvant semblent essentielles : la polarité et la forme des molécules. On trouve ainsi que ΔI croît avec la polarité et la sphéricité de M. L'influence de ces propriétés de même que celle de la température sur la variation de ΔI est interprétée de façon satisfaisante en faisant appel au modèle de JORTNER, qui fait apparaitre l'énergie V_o de l'électron quasi-libre. Le rôle de V_o permet en particulier de rendre compte de la séquence à priori paradoxale $I_g > I_{sol} > I_{liq}$.

Notre travail a également précisé l'influence de la matrice sur la solvatation des photoélectrons et sur la neutralisation des charges.

Il est bien établi que certaines des propriétés du solvant (polarité et forme de la molécule M) déterminent la position spectrale de la bande d'absorption de l'électron solvaté. Par ailleurs, la théorie du semi-continuum, à défaut de valeurs précises de V_o, considère cette énergie comme un paramètre ajustable ; les calculs indiquent que pour un solvant donné une augmentation de V_o entraîne une augmentation de l'énergie du maximum d'absorption E_{max} et de l'énergie seuil d'ionisation E_s, E_s étant toujours supérieur de quelques dixièmes d'électron-volt à E_{max}. Expérimentalement, nous avons observé que les énergies E_s et E_{max} sont très voisines pour le MCH et l'EtOH et différent de 0,35eV pour le MTHF. L'énergie seuil E_s délimite dans le spectre d'absorption de l'électron solvaté deux types de transition optique : l'une entre deux états liés de l'électron, l'autre entre l'état fondamental et le continuum.

En tenant compte des valeurs des énergies V_o déduites pour un grand nombre de matrices rigides (chapitre V), nous avons considéré le sens de variation de E_{max} et de E_s, mesurées dans la glace cristalline, le méthanol, l'éthanol, le MTHF, le 3MP, le MCH. Contrairement aux calculs théoriques, les énergies E_{max} et E_s varient en sens inverse de l'énergie V_o, c'est-à-dire que la solvatation de l'électron est favorisée par un environnement où les forces de polarisation (P^-) l'emportent sur les forces de répulsion.

D'autre part, l'absence d'électrons solvatés après photoionisation dans des matrices alcooliques a pu être expliquée par le double rôle joué par le solvant : d'une part , la détermination du coefficient d'extinction de l'électron solvaté dans l'éthanol vitreux entre 220 et 700nm montre que l'électron solvaté présente une absorption notable à la longueur d'onde d'excitation et permet de comprendre le photodépiégeage de l'électron ; d'autre part , l'électron "photodépiégé" disparaît principalement par attachement dissociatif sur les molécules d'alcool.

Cette réaction rend compte à la fois de la très faible thermoluminescence observée après photoionisation dans les matrices alcooliques et de la très faible luminescence stimulée optiquement après irradiation γ du solvant pur, alors que la concentration des photoélectrons est élevée.

D'une façon générale, l'étude de la photoionisation en milieu solide, jointe aux mesures de mobilité d'électrons et de seuils d'ionisation en phase liquide, souligne l'importance de l'énergie V_o, qui apparait comme une grandeur fondamentale dans les processus de phototransferts d'électrons en milieu condensé. Des déterminations expérimentales de V_o s'imposent donc en phase liquide comme en phase solide.